

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-326069

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/04
 C23C 14/06
 C23C 14/08
 G09F 9/00
 H01L 21/316
 H01L 21/318
 H05B 33/10
 H05B 33/12
 H05B 33/14
 H05B 33/22

(21)Application number : 2000-141177

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2000

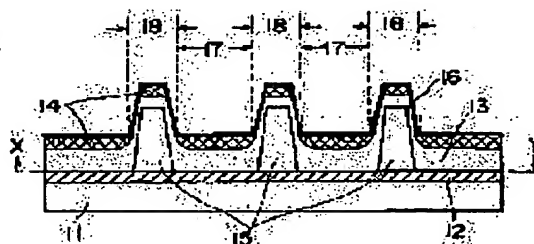
(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO
SHOJI HIROSHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescent element with high insulation property between elements, good sealing property, fine patterning, and uniform luminous property.

SOLUTION: The organic electroluminescent element comprises a luminous element 17 having an organic layer 13 including a luminous layer interposed between a lower electrode 12 formed on a substrate 11 and an opposing electrode 14, and a non-luminous part 18 with an inter-layer insulation film 15 formed on the substrate and the lower electrode 12, and a moistureproof layer 16 at the outer surface of the non-luminous part.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element in which it is the organic electroluminescent element which has the light emitting device part which has an organic layer containing a luminous layer, and the nonluminescent component part to which the interlayer insulation film by which pattern processing was carried out exists on said substrate and a lower electrode, and the dampproof insulator layer is formed between the lower electrode prepared on the substrate, and the counterelectrode at the outside surface of said nonluminescent component part.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to claim 1 by which the dampproof insulator layer is formed in the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part,

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to claim 1 or 2 whose steam moisture vapor transmission of a dampproof insulator layer is $10\text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ following.

[Claim 4] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 3 which is the oxide, nitride, or acid nitride formed by oxidation, nitriding or acid nitriding with the oxygen into which the principal component of a dampproof insulator layer activated the ingredient used for a counterelectrode, and/or activated nitrogen.

[Claim 5] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 4 which is that in which a dampproof insulator layer contains the compound expressed with AlO_x ($5/4 < x < 3/2$).

[Claim 6] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 4 which is that in which a dampproof insulator layer contains the compound expressed with AlN_y ($4/5 < y < 4/3$).

[Claim 7] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 6 from which the light emitting device part which separates an interlayer insulation film and adjoins dissociates mutually, and is insulated.

[Claim 8] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 7 which has a stress relaxation layer between an interlayer insulation film and a dampproof insulator layer and/or between a counterelectrode and a

dampproof insulator layer.

[Claim 9] The quality of the material of a stress relaxation layer is Young's modulus 1×10^5 N/m². Organic electroluminescent element according to claim 8 which are the following metals.

[Claim 10] The manufacture approach of an organic electroluminescent element of having the process which forms a lower electrode on a substrate, the process which prepares the patternized interlayer insulation film, the process which forms the organic layer containing a luminous layer, the process which forms a counterelectrode, and the process which forms a dampproof insulator layer in a list at the outside surface of a nonluminescent component part or the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part.

[Claim 11] The manufacture approach of an organic electroluminescent element according to claim 10 that the process which forms a dampproof insulator layer is that in which steam moisture vapor transmission forms the film of 10g / (m².24h) following.

[Claim 12] The manufacture approach of the organic electroluminescent element according to claim 10 or 11 which is what forms the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient which the process which forms a dampproof insulator layer uses for a counterelectrode with activated oxygen and/or activated nitrogen.

[Claim 13] The manufacture approach of the organic electroluminescent element according to claim 10 to 12 which is the thing to which the process which forms a dampproof insulator layer oxidation, nitrides or nitrides [acid] the film formed at this process after the process which forms a counterelectrode with activated oxygen and/or activated nitrogen.

[Claim 14] The manufacture approach of the organic electroluminescent element according to claim 10 to 12 which is the thing on which the ingredient used for the counterelectrode by which oxidation and nitriding or acid nitriding was carried out by the process which forms a dampproof insulator layer making it oxidation, nitriding, or an acid nitriding ambient atmosphere with activated oxygen and/or activated nitrogen, and forming the film of the ingredient used for a counterelectrode is made to deposit.

[Claim 15] The manufacture approach of an organic electroluminescent element according to claim 10 to 14 of having the process which prepares a stress relaxation layer between an interlayer insulation film and a dampproof insulator layer and/or between a counterelectrode and a dampproof insulator layer.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention] Since this invention is highly minute, and its homogeneity luminescence is high in more detail and it is excellent in the closure engine performance about an organic electroluminescent element (it is hereafter written as an "organic EL device".), it relates to the high organic EL device of usefulness especially as an object for a display.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development of the organic EL device for a display is performed briskly. It is required for the organic EL device used for a display that the homogeneity luminescence should have high pattern NINGU with a high definition (precision).

[0003] With the interlayer insulation film, it is the component equipped with a part for a light-emitting part, and the nonluminescent part, and to JP,3-250583,A, pattern precision is good, and the homogeneous high component of luminescence is indicated. Moreover, a wall-like interlayer insulation film is prepared in JP,5-275172,A, and the highly minute display whose Rhine pitch is about 100 micrometers is indicated by forming cathode by slanting vacuum evaporation.

[0004] However, in the organic EL device which prepared the above interlayer insulation films, it may insulate mutually,

the light emitting device part (pixel) which separates an interlayer insulation film and adjoins may not be separated, and the precision level of patterning may be inadequate. Moreover, on the other hand, since the thin film of a counterelectrode is separated by existence of the level difference of an interlayer insulation film in the organic EL device which prepared the interlayer insulation film, the closure engine performance may fall, and an electrode may oxidize by this, it may deteriorate, and a luminescence defect (a dark spot, dark area) may be generated. According to this luminescence defect, the homogeneity of luminescence falls remarkably. Moreover, a short circuit arises between the light emitting device parts which adjoin in order that an electrode may touch oxygen and moisture, and the fall of this closure ability has also become the cause of reducing those insulating separability. These problems are critical defects as an organic EL device for a display.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made from the above-mentioned viewpoint, and its insulating separability between light emitting device parts is high, and closure ability is excellent, pattern NINGU is highly minute and it aims at offering the organic EL device excellent in the homogeneity of luminescence.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons complete header this invention for the ability of the purpose of this invention to be attained effectively by forming a specific dampproof insulator layer in the outside surface of a nonluminescent component part or the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part, as a result of repeating research wholeheartedly. That is, the summary of this invention is as follows.

****1**** The organic electroluminescent element in which it is the organic electroluminescent element which has the light emitting device part which has an organic layer containing a luminous layer, and the nonluminescent component part to which the interlayer insulation film by which pattern processing was carried out exists on said substrate and a lower electrode, and the dampproof insulator layer is formed between the lower electrode prepared on the substrate, and the counterelectrode at the outside surface of said nonluminescent component part.

****2**** An organic electroluminescent element given in the above <1> with which the dampproof insulator layer is formed in the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part.

****3**** The above <1> whose steam moisture vapor transmission of a dampproof insulator layer is 10g / (m².24h) following, or an organic electroluminescent element given in <2>.

****4**** An organic electroluminescent element given in either of aforementioned <1> <3> which is the oxide, nitride, or acid nitride formed by oxidation, nitriding or acid nitriding with the oxygen into which the principal component of a dampproof insulator layer activated the ingredient used for a counterelectrode, and/or activated nitrogen.

****5**** An organic electroluminescent element given in either of aforementioned <1> <4> whose dampproof insulator layers are the things containing AlOx (5/4<x<3/2).

****6**** An organic electroluminescent element given in either of aforementioned <1> <4> whose dampproof insulator layers are the things containing AlNy (4/5<y<4/3).

****7**** An organic electroluminescent element given in either of aforementioned <1> <6> with which the light emitting device part which separates an interlayer insulation film and adjoins dissociates mutually, and is insulated.

****8**** An organic electroluminescent element given in either of aforementioned <1> <7> which has a stress relaxation layer between an interlayer insulation film and a dampproof insulator layer

and/or between a counterelectrode and a dampproof insulator layer.

****9**** The quality of the material of a stress relaxation layer is Young's modulus 1×10^5 N/m². Organic electroluminescent element given in the above <8> which is the following metals.

****10**** The manufacture approach of an organic electroluminescent element of having the process which forms a lower electrode on a substrate, the process which prepares the patternized interlayer insulation film, the process which forms the organic layer containing a luminous layer, the process which forms a counterelectrode, and the process which forms a dampproof insulator layer in a list at the outside surface of a nonluminescent component part or the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part.

****11**** The above <9> whose process which forms a dampproof insulator layer is that in which steam moisture vapor transmission forms the film of 10g / (m².24h) following, or the manufacture approach of an organic electroluminescent element given in <10>.

****12**** The above <10> which is what forms the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient which the process which forms a dampproof insulator layer uses for a counterelectrode with activated oxygen and/or activated nitrogen, or the manufacture approach of an organic

electroluminescent element given in <11>.

****13**** The manufacture approach of an organic electroluminescent element given in either of aforementioned <10> <12> which is the thing to which the process which forms a dampproof insulator layer oxidation, nitrides or nitrides [acid] the film formed at this process after the process which forms a counterelectrode with activated oxygen and/or activated nitrogen.

****14**** The manufacture approach of an organic electroluminescent element given in either of aforementioned <10> <12> which is the thing on which the ingredient used for the counterelectrode by which oxidation and nitriding or acid nitriding was carried out by the process which forms a dampproof insulator layer making it oxidation, nitriding, or an acid nitriding ambient atmosphere with activated oxygen and/or activated nitrogen, and forming the film of the ingredient used for a counterelectrode is made to deposit.

****15**** The manufacture approach of an organic electroluminescent element given in either of aforementioned <10> <14> which has the process which prepares a stress relaxation layer between an interlayer insulation film and a dampproof insulator layer and/or between a counterelectrode and a dampproof insulator layer.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Next, the

gestalt of operation of this invention is explained. This invention is an organic electroluminescent element in which it is the organic electroluminescent element which has the light emitting device part which has an organic layer containing a luminous layer, and the nonluminescent component part to which the interlayer insulation film by which pattern processing was carried out exists on said substrate and a lower electrode, and the dampproof insulator layer is formed between the lower electrode prepared on the substrate, and the counterelectrode at the outside surface of said nonluminescent component part or the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part.

[0008] The interlayer insulation film by which pattern processing was carried out here is an insulator layer which forms the nonluminescent component part which is on a substrate and a lower electrode, exists as an insulator layer while forming the part (light-emitting-device part: pixel) which acts as a light emitting device by opening in which an interlayer insulation film does not exist by pattern processing, and does not form a light emitting device in itself. If an organic layer and a counterelectrode are further formed on this film, energization only of opening in which the interlayer insulation film by which pattern processing was carried out does not exist

will be attained, and accurate luminescence will be obtained by only that part. Luminescence with a sufficient pattern precision is obtained by such existence of an interlayer insulation film. [0009] Moreover, especially the configuration of the interlayer insulation film is not limited, and the thing of the shape of the shape of the shape of a taper and a vertical section and an inverse tapered shape is mentioned for a cross-section configuration. In this invention, the thing of the shape of the shape of a taper or a vertical section is desirable in these, and a taper-like thing is more desirable. Moreover, the thickness (height) of the film of an interlayer insulation film usually has [that what is necessary is just the thickness which has the insulating effectiveness] 50nm · desirable 20 micrometers, and 500nm · 10 micrometers are used more preferably. [0010] About the quality of the material of the interlayer insulation film used by this invention, if it is an insulator and is the quality of the material in which highly minute pattern NINGU is possible, you may be what kind of thing, for example, various insulating polymers, an insulating oxide, a nitride, etc. will be mentioned. As an example of a desirable insulating polymer, polyimide, fluorination polyimide, polyolefine, polyacrylate, a fluorine system polymer, the poly quinoline, etc. are mentioned,

and AlOp ($1/2 < p \leq 3/2$), SiOq, fluoridation SiOq ($1 < q < 2$), Si₃N₄, etc. are mentioned as a desirable insulating oxide and a nitride.

[0011] Moreover, about the quality of the material of an interlayer insulation film, the thing of low hygroscopicity is more desirable. Specifically, the moisture absorption capacity when measuring by ASTM-D570 law Below 0.5 mass % is desirable and especially the following [0.1 mass %] have desirable moisture absorption capacity. The interlayer insulation film with high hygroscopicity is because it becomes the cause which it oxidizes, the electrode of an organic EL device is degraded, and a luminescence defect (dark spot) etc. produces, when the moisture mixed during component production oozes out. A fluorine system polymer, polyolefine, etc. can be mentioned as the quality of the material of such a low hygroscopicity interlayer insulation film. Moreover, an interlayer insulation film may contain a water absorption agent as a means to improve the hygroscopicity of the above-mentioned interlayer insulation film. By adsorbing the moisture which invades from the exterior other than the moisture which the above mentioned component holds by this water absorption agent, generating of the dark spot by oxidation of the component component containing an electrode or dark area can be controlled, and it is effective in

maintaining the homogeneity of the luminescence side of an organic EL device. Although the water absorption agent used here will not be limited especially if it is an ingredient which adsorbs moisture, there are many coefficients of water absorption and what has the property which cannot emit easily the moisture to which it stuck once is desirable. Although especially the configuration of such a water absorption agent is not limited, it is desirable at the point that an adsorption area is [a powdery thing] large and water absorption power is high. Moreover, as mean particle diameter of a water absorption agent, when a 0.03-2-micrometer thing raises absorptivity ability, it is desirable, and that whose mean particle diameter is 0.1-2 micrometers is still more desirable. Although the content of the water absorption agent in an interlayer insulation film is not limited especially since it is dependent on a class, particle size, etc. of a water absorption agent, generally it is desirable, and is still more desirable. [10 - 30vol% of] [1 - 90vol% of] It is because the patterning precision of an interlayer insulation film may fall less than [1vol%] if the effectiveness of adsorbing moisture may become inadequate and exceeds 90vol%. The water absorption agent which furthermore carried out activity processing and dehydration processing is

desirable at the point that water absorption power is high.

[0012] As an example of the water absorption agent which can be used in this invention Silica gel, a zeolite, an activated alumina, a titania, the diatom earth, activated carbon, Hemihydrate gypsum, a phosphorus pentaoxide, magnesium perchlorate, a potassium hydroxide, a calcium sulfate, A calcium bromide, a calcium oxide, the barium oxide, a zinc oxide, a zinc bromide, And inorganic compounds, such as anhydrous copper sulfate, a lithium, beryllium, a potassium, The metal alloy containing metals, such as sodium, magnesium, a rubidium, strontium, and calcium, and these and also absorptivity resin, for example, a polyamide, polyimide, an acrylic polymer, or an methacrylic system polymer is mentioned. Only one kind may be used for these or they may use two or more kinds together.

[0013] Furthermore, about the quality of the material of the interlayer insulation film of this invention, you may have a photosensitive function. When the ingredient which holds this function is used, photograph RISOGURAFU becomes possible, without using a photoresist, and it is effective in the pattern NINGU process of a component being simplified. As an ingredient which gave this photosensitivity, what is marketed as this kind of a thing can be used.

[0014] In this invention, the above-mentioned interlayer insulation film needs to carry out pattern processing so that a light emitting device part may be prepared. There is no approach of this pattern processing and it can perform especially a limit by various approaches. There is an approach using photograph RISOGURAFU as the typical approach. By this approach, first, a film is produced in ** interlayer insulation film, subsequently sensitization and development of ** photoresist are performed, and ** pattern NINGU is carried out after that. the case where film production of an interlayer insulation film uses an insulating polymer -- usually -- a polymer solution or a polymer precursor solution -- the applying method, a spin coat method, and DIPINGU -- it carries out by law etc. and, in the case of an oxide and a nitride, usually carries out by approaches; such as vacuum deposition; chemical vapor deposition .. (CVD method), a plasma-CVD method, an ECR(Electron Cyclotron Rezonance)-CVD method, the sputtering method, and the ECR-sputtering method. Moreover, in order to perform sensitization and development of a photoresist, selection of the photoresist which was suitable for the definition of a desired pattern first, and the exposing method is carried out. There are for example, the contact exposing method, the contraction exposing method, etc. as

exposing method. Then, pattern NINGU is performed. Here, etching removal of the part into which the photoresist does not remain is carried out. There is the dry etching method which carries out decomposition removal of the interlayer insulation film by the wet etching method which dissolves an interlayer insulation film with a solvent and is removed as the etching approach, the plasma, etc. When using the wet etching method, it is desirable to use a solvent with the large rate of etching of a vertical interlayer insulation film to a substrate. When this solvent exists according to various interlayer insulation films, since using the wet etching method leads to reduction of a production cost, or improvement in productivity, it is desirable. When using the dry etching method, selection of etching gas is important. It is desirable to etch to polymers, such as polyimide, fluorination polyimide, polyolefine, polyacrylate, and the poly quinoline, using the oxygen plasma. On the other hand, as for a fluorine system polymer, oxide, a nitride, etc., it is desirable to use as etching gas what radical-ized fluoride carbonization gas by the plasma. Especially as fluoride carbonization gas, CHF₃ and CF₄ grade are desirable. Moreover, using halogenation boron gas, oxygen, an argon, etc. can also be mixed and used for fluoride carbonization gas.

[0015] Although an interlayer insulation film is producible as mentioned above,

after carrying out the film production patternizing of the paste which mixed the oxide besides this approach by screen-stencil etc., the approach of calcinating at hundreds of times and producing the interlayer insulation film by which pattern processing was carried out is also effective.

[0016] This invention is an organic electroluminescent element by which the dampproof insulator layer is formed in the outside surface of the nonluminescent component part in which the above interlayer insulation films by which pattern processing was carried out exist. This dampproof insulator layer is film which equips with and has dampproofing and insulation. And the dampproofing of the dampproof insulator layer requires that steam moisture vapor transmission should be 10g / (m².24h) following, it is more desirable that they are 5g / (m².24h) following, and it is desirable that they are especially 1g / (m².24h) following. If the steam moisture vapor transmission of a dampproof insulator layer exceeds 10g/(m².24h), degradation of a component component cannot be controlled but a dark spot etc. will occur.

[0017] In addition, the value of steam moisture vapor transmission here can be set to 40 degrees C and 90% of relative humidity, and, specifically, can be substantially measured by the same approach with JIS-Z-0208 (moisture-vapor-transmission test

method of a moistureproof packaging material), or this.

[0018] Although the above dampproof insulator layers should just exist in the outside surface of a nonluminescent component part, they bring about the effectiveness which maintains the homogeneity of nothing and a luminescence side for the operation which controls generating of a dark spot or dark area by pressing down preventing an electrode contacting external oxygen, moisture, etc., and emitting oxygen, moisture, etc. inside an interlayer insulation film by the dampproofing (ability) of this dampproof insulator layer. Furthermore, this dampproof insulator layer also brings about the effectiveness which raises highly minute [of nothing and patterning] for the operation which insulates between the light emitting device parts which adjoin by that insulation, and is separated.

[0019] There are various modes about the location in which this dampproof insulator layer is formed. For example, the mode in which a dampproof insulator layer exists also all over the outside surface of a light emitting device part with the whole outside surface surface of a nonluminescent component part is mentioned (refer to drawing 1). This mode is the point which raises the dampproofing of the whole organic EL device further, and is an especially desirable mode while it raises insulation.

[0020] Moreover, the mode which exists in the part to which a dampproof insulator layer is located in the lateral surface of an interlayer insulation film among the outside surfaces of a nonluminescent component part is mentioned (refer to drawing 3). In such both modes, it is effective in the ability for the dampproofing and the insulation of a dampproof insulator layer to be fulfilled, and attain the purpose of this invention, and shorten the production time of a dampproof insulator layer more.

[0021] Furthermore, you may be the mode by which the dampproof insulator layer is formed only in the part of the skirt of an interlayer insulation film among the outside surfaces of a nonluminescent component part (refer to drawing 4). Since dampproofing is most inferior in the part of the skirt of an interlayer insulation film in many cases, it is the mode which concentrated the dampproof insulator layer on the part. Therefore, even if it is the dampproof insulator layer of such a mode, the purpose of this invention can be attained.

[0022] Thus, the dampproof insulator layer of this invention must not necessarily cover the whole surface of the outside surface of a nonluminescent component part or a light emitting device part, as long as it can insulate between the adjoining light emitting device parts and the dampproofing of an interlayer insulation film can be secured.

[0023] In addition, that there should just usually be about 10nm, although there is especially no limit about the thickness of the dampproof insulator layer in this invention and it changes with ingredients, if a 10nm - 5 micrometers thing is used, the purpose can be attained.

[0024] Although there will be especially no limit if it has dampproofing and insulation as mentioned above about the quality of the material of this dampproof insulator layer, it is desirable to use the film which uses as a principal component the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient used for a counterelectrode from a viewpoint which raises the manufacture effectiveness of a component. Especially these have desirable oxide, nitride, or acid nitride formed by oxidation, nitriding or acid nitriding with activated oxygen and/or activated nitrogen. "Activated oxygen" here and "activated nitrogen" are gas which raised the energy level of oxygen atom content gas or nitrogen atom content gas, and made reactivity high. For example, the thing in an ionized state or the plasma state in the radical condition in an excitation state is said.

[0025] moreover, the thing which has the big conductivity as a metal used as the ingredient used for a counterelectrode here -- the thing of 1×10 to 3 or less ohm·cm is used for specific resistance, the thing of 1×10 to 4 or less ohm·cm is still more desirable, and specific resistance is

specifically used. As an example of representation of these metals, aluminum, Cu, Ag, Cr, Ta, Mg, W, Zn, Ti, etc. are mentioned as a simple substance. Moreover, as an alloy, an alloy with various metals with aluminum, for example, aluminum:Si, aluminum:Ta, aluminum:Li, aluminum:calcium, aluminum:In, etc. are mentioned also in the alloy formed from the above-mentioned metal. The case where the ingredient used for a counterelectrode is aluminum or aluminum content alloy also in these is desirable.

[0026] Generally the oxide of the metal simple substance as an ingredient used for these counterelectrodes or an alloy, a nitride, and an acid nitride are used as a dampproof insulator layer. That is, specifically, it is the nitride of aluminum nitride, nitriding copper, nitriding silver, nitriding chromium, tantalum nitride, magnesium nitride, a nitriding tungsten, nitriding zinc, titanium nitride, and said aluminum containing alloy etc. at an aluminum oxide, copper oxide, a silver oxide, chromic oxide, tantalum oxide, magnesium oxide, tungstic oxide, a zinc oxide, titanium oxide and the oxide of said aluminum containing alloy, and a pan. And film, such as these oxides and a nitride, may not be stoichiometric. Moreover, it does not necessarily need to be transparent and you may be the oxide film which distributed the black defect oxide-film (film of the presentation which

shifted rather than stoichiometric) metallurgy group particle, and the nitride film which distributed the metal particle. These can be made into the light absorption film of black nature, and are effective in raising the contrast of a light emitting device or luminescence equipment by forming the dampproof insulator layer of light absorption nature in the front face of a nonluminescent component part.

[0027] Also in these, the case where a dampproof insulator layer contains an aluminum oxide and alumimium nitride is desirable. Especially, when an aluminum oxide is a thing containing the compound expressed with AlO_x ($5/4 < x < 3/2$), the case where alumimium nitride is a thing containing the compound expressed with AlN_y ($4/5 < y < 4/3$) is desirable.

[0028] Next, as the formation approach of such a dampproof insulator layer, although there is especially no limit, if the case where it is the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient which the principal component of a dampproof insulator layer uses for a counterelectrode is made into an example and it explains, a following approach (1) and a following approach (2) will be mentioned, for example.

[0029] Approach (1)
the oxygen activated on the front face of the thin film after forming the ingredient used for a counterelectrode by vacuum

deposition, a spatter, etc. and/or activated nitrogen, and the gas which specifically mixed oxygen, nitrogen, NO, ammonia, or these with rare gas -- plasma-izing -- or it ionizes and they are an exposure or the approach of putting. The film formed with the ingredient which this uses for said counterelectrode is oxidation, nitrated or acid nitrated. Although there are various approaches in plasma formation, it is simple to plasma-ize gas by microwave, an alternating current, or the electromagnetic wave (RF). For example, an parallel monotonous mold electrode or a barrel-type electrode is prepared into a vacuum tub, and the approach of impressing and plasma-izing an alternating current or an electromagnetic wave to this is mentioned. Although what is necessary is to select suitably conditions, such as gas pressure in this case, and a degree of vacuum, and just to perform oxidation, nitriding, or acid nitriding, RF output has the desirable conditions of 0.2 - 400 mW/cm² and a 10⁻² to 5x10 to 1 Pa degree of vacuum, for example. When ionizing on the other hand and irradiating this, it is also desirable to use an ion gun. As a method of an ion gun, there are various methods, such as an ECR mold and the Kauffmann mold, and 10V-3kV and an exposure current usually carry [the accelerating potential of an exposure] out with 0.1micro A-200mA and a 10⁻⁶ to 5x10 to 1 Pa degree of

vacuum.

[0030] Approach (2)

After forming a counterelectrode, it is the approach of making the ingredient used for the counterelectrode by which oxidation and nitriding or acid nitriding was carried out depositing, by making it oxidation, nitriding, or an acid nitriding ambient atmosphere with activated oxygen and/or activated nitrogen, and forming the film of the ingredient used for a counterelectrode by vacuum deposition, a spatter, etc. This is the so-called reactant vacuum deposition. As the formation approach of the oxidizing atmosphere in this case, the approach of introducing the oxygen or ozone of a minute amount into vacuum evaporation of a counterelectrode and the vacuum ambient atmosphere under spatter is mentioned. For example, oxygen or ozone is introduced into a vacuum tub so that a degree of vacuum may serve as 10^{-1} to ten to 4 Pa. You may be the whole vacuum tub and may make it spray near a substrate or a counterelectrode front face as a location which introduces oxygen or ozone. Furthermore, it may mix with rare gas etc. and oxygen and ozone may be used. Moreover, as the formation approach of an oxidizing atmosphere, a plasma ambient atmosphere is formed, the vacuum evaporation particle of the ingredient used for a counterelectrode into this may be passed, it may be made

to oxidize, and you may make it deposit. As described above, there are various approaches among these plasma formation approaches. Moreover, it is the approach of depositing the ingredient used for a counterelectrode, ionizing oxygen and irradiating this as the formation approach of another desirable oxidizing atmosphere. As a method of an ion gun used here, the same method as the above and conditions can be mentioned. Moreover, you may be the approach of introducing nitrogen and ammonia of a minute amount into the vacuum ambient atmosphere under vacuum evaporation and spatter of the ingredient used for a counterelectrode as nitriding or the formation approach of *****. It is the approach of forming a plasma ambient atmosphere as the formation approach of an ambient atmosphere, making it nitride or ***** by passing the vacuum evaporation particle of the ingredient used for a counterelectrode into this, and making it deposit more preferably. As plasma-ized gas, the gas which mixed these with rare gas, such as oxygen, nitrogen, NO, and ammonia, is mentioned. Moreover, it is the approach of depositing the ingredient used for a counterelectrode, ionizing nitrogen, NO, and ammonia and irradiating this as the formation approach of another ambient atmosphere. The method of an ion gun used here is the same as that of the above mentioned

thing.

[0031] Thus, the film more precise than usual oxygen, the oxide film of extent which carried out oxidation etc. by nitrogen-gas-atmosphere mind, etc. is formed, and the dampproof insulator layer obtained turns into a dampproof insulator layer which demonstrates the above mentioned unique effectiveness.

[0032] Then, light emitting device parts, such as a substrate in the organic EL device of this invention, an electrode, and an organic layer, are explained. First, what has transparency as a substrate of an organic EL device in this invention is desirable, and, generally glass, a transparent plastic, a quartz, etc. are used.

[0033] Moreover, what is necessary is just to usually use a conductive transparence oxide electrode, when a lower electrode is an anode plate, for example although it may be the case where it is cathode about a lower electrode in this invention, and an anode plate. Specifically, Oxidation In, Sn addition oxidation In, a fluoridation zinc oxide, an oxidation In-zinc oxide, etc. are mentioned. Moreover, a lower electrode can also consist of a wiring layer and an electrode of half-conductivity. For example, various inorganic semi-conductors and an organic semiconductor are used as a half-conductivity electrode. Specifically, C, DLC (diamond-like carbon), ZnS, ZnSe, ZnSSe, MgS, MgSSe, the poly aniline and

its derivative, the poly thiophene and its derivative, a Lewis acid addition amine compound layer, etc. can be used.

[0034] Moreover, they may be the case where it is an anode plate about the counterelectrode in this invention, and cathode. For example, when using a counterelectrode as cathode, the quality of the material has an alkali-metal content alloy or a desirable alkaline-earth-metal content alloy. Specifically, alloys, such as Mg:Ag, aluminum:Li, Pb:Li, Zn:Li, Bi:Li, In:Li, and aluminum:calcium, are mentioned. These have corrosion resistance and are low work functions. Moreover, as another desirable example, the super-thin film (0.1-10nm of thickness) of an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, or a rare earth compound is prepared in an interface with an organic layer, and the thing using the above-mentioned metal simple substance and an alloy is mentioned on it. That is, as a metal simple substance, the alloy with which aluminum, Cu, Ag, Cr, Ta, Mg, W, Zn, Ti, etc. are formed from the above-mentioned metal as an alloy again, especially the alloy of aluminum and other various metals, for example, aluminum:Si, aluminum:Ta, aluminum:Li, aluminum:calcium, aluminum:In, etc. are mentioned. After adding an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, or a rare earth compound in the organic layer

which furthermore approaches cathode and strengthening electron injection transportability, the above, a metal, or an alloy may be used.

[0035] Next, although it is the organic layer of the organic EL device in this invention, especially the configuration of this organic layer is not limited, for example, the following configurations are mentioned.

** The organic layer in an anode plate / luminous layer / cathode ** anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode ** anode plate / electron hole transportation layer / a luminous layer / electronic transportation layer / cathode ** anode plate / hole-injection layer / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / cathode this invention means the above-mentioned hole-injection layer, an electron hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer. However, except a luminous layer, it does not necessarily need to be formed from the organic substance and an inorganic semiconductor material, an inorganic insulating material, and others may be used if needed. In this invention, especially the ingredient used for each class is not limited, and can use all things. For example, as organic material used as a luminous layer, a JISUCHIRIRU derivative, a 8-hydroxyquinoline system

metal complex, etc. are effective as luminescence material, and the poly fluorene derivative, the poly arylene vinylene derivative, etc. have them. [still more useful]

[0036] as the formation approach of the above-mentioned organic layer -- the various ** ****, such as vacuum deposition, a spin coat method, and the bar coat method, -- things are made. The direction which uses vacuum deposition when using the thing of molecular weight 300-2000 as an organic compound is more desirable than the viewpoint of the thickness homogeneity of film production, and defect-free nature, and when the molecular weight of an organic compound is 2000 or more, it is desirable to use the spin coat method which is a wet method, the bar coat method, a spray method, etc. [0037] Vacuum deposition and the sputtering method are preferably used in these, and the film production approach has especially desirable vacuum deposition. Although what kind of approach is sufficient as the vacuum evaporation approach used for this invention, it is more desirable to vapor-deposit the vacuum evaporation direction from directly under to a substrate side.

[0038] Next, invention of the second of this invention is explained. Invention of the second of this invention is an organic EL device which has a stress relaxation layer between the aforementioned

interlayer insulation film and a dampproof insulator layer and/or between a counterelectrode and a dampproof insulator layer.

[0039] It controls that a crack occurs in a dampproof insulator layer with the stress generated from a difference of coefficient of thermal expansion to the Lord of an interlayer insulation film, or a counterelectrode and a dampproof insulator layer, and by preparing this stress relaxation layer shows the effectiveness which carries out improvement in maintenance of moisture proof of a dampproof insulator layer, and the closure effectiveness. This increases further the effectiveness which gives the homogeneity of luminescence of the organic EL device in this invention.

[0040] If the stress relaxation layer said here exists between an interlayer insulation film and a dampproof insulator layer and/or between a counterelectrode and a dampproof insulator layer, it can attain the purpose. The thickness of the film of this stress relaxation layer has 10nm - desirable 10 micrometers, although there is especially no limit. Moreover, as the quality of the material of this stress relaxation layer, a soft metal is desirable, for example, the metal of $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ($1 \times 10^4 \text{ kg/m}^2$) has desirable Young's modulus, the metal below $6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ($6 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$) is more desirable, and especially the metal below $3 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ($3 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$) has Young's

modulus more desirable than the ingredient which Young's modulus uses for a counterelectrode. In the case of the metal with which Young's modulus exceeds $1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, stress occurs, and a dark spot becomes easy to expand and is not desirable. As the desirable quality of the material, In, Pb, Sn, Sb, Bi(s), and these alloy and various solder can be mentioned concretely. Moreover, as another desirable mode, the middle presentation of an ingredient or inclination-ized presentation of the above-mentioned dampproof insulator layer and a counterelectrode is mentioned. As a middle presentation, a mixed presentation with a counterelectrode ingredient and inorganic compounds which are dampproof insulator layers, such as an oxide and a nitride, is mentioned. Moreover, it is the gestalt from which it becomes large gradually, and the degree of oxidation of a counterelectrode becomes contiguity or the same presentation, and becomes the presentation of a dampproof insulator layer with a dampproof insulator layer as it shifts to the inorganic compound film from a counterelectrode on a boundary with the inorganic compound film as an inclination-ized presentation from a counterelectrode.

[0041] As the formation approach of the aforementioned stress relaxation layer, a vacuum deposition method or a spatter is desirable. The above mentioned soft

metal is a low-melt point point, and it is because it is very easy to carry out vacuum evaporation. For example, if vacuum deposition of these metals is carried out after the film of the ingredient used for a counterelectrode with a counterelectrode formation process is formed, a stress relaxation layer can be formed. Moreover, as an option, carrying out a spatter, in the ingredient used for a counterelectrode, it is gradually made an oxidizing atmosphere or a nitriding ambient atmosphere, and vacuum evaporation or the approach of forming the mixed presentation of a counterelectrode ingredient and an inorganic compound or an inclination-ized presentation is mentioned. If it is gradually made oxidation or a nitriding ambient atmosphere, the degree of oxidation of the above-mentioned counterelectrode or nitriding becomes large gradually, and can realize the gestalt from which it becomes contiguity or the same presentation, and becomes the presentation of a dampproof insulator layer with a dampproof insulator layer. [0042] As an approach of making it into an oxidizing atmosphere or a nitriding ambient atmosphere gradually, the increasing amount which introduces oxygen or ozone of minute amount into vacuum ambient atmosphere under vacuum evaporation and spatter of counterelectrode approach is mentioned

like the above. Moreover, the approach of making it deposit, forming a plasma ambient atmosphere, passing the vacuum evaporation particle of the ingredient used for a counterelectrode into this as the formation approach of another ambient atmosphere, and oxidation, nitriding or acid nitriding is mentioned.

In this case, the approach of strengthening the plasma output may be used. As an option, in case the ingredient used for a counterelectrode is deposited ionizing nitrogen, NO, and ammonia and irradiating this, the approach of strengthening ionization accelerating potential or enlarging an ion current value is also still more suitable.

[0043] Next, about the organic EL device in this invention, it can manufacture efficiently and economically by the following approaches. The manufacture approach of the organic EL device in this invention is the manufacture approach of an organic EL device including the process which forms a lower electrode on a substrate, the process which prepares the patternized interlayer insulation film, the process which forms an organic luminous layer, the process which forms a counterelectrode, and the process which forms the dampproof film at a list on the outside surface of a nonluminescent component part or the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part.

[0044] In the above-mentioned manufacture approach, a lower electrode is first formed in a substrate by the usual approach. Usually, a conductive transference oxide is produced with vacuum deposition, a spatter, or a CVD method. Moreover, when carrying out pattern processing of the lower electrode, the approach of forming by the pattern of a request of a photoresist on the conductive oxide film, and etching conductive oxide and carrying out pattern processing with an etching reagent, by making this into a mask, with a FOTORISO graphic method, can be used. The acids marketed for this purpose can be used as an etching reagent used here.

[0045] Next, what is necessary is to produce the above mentioned ** interlayer insulation film, to expose and develop ** photoresist, and just to form an interlayer insulation film according to ** pattern NINGU process subsequently as a process which prepares the patternized interlayer insulation film, although various approaches can be chosen with the ingredient etc. Moreover, you may be screen printing other than this approach etc.

[0046] Then, the organic layer containing a luminous layer is formed. At this process, vacuum deposition, the approach of carrying out multiple-times vacuum evaporation, while using a mask as indicated by JP,3-250583,A, etc. are mentioned that what is necessary is just

to use the method of forming the above mentioned organic thin film. The process which furthermore continues and prepares a counterelectrode is performed. This process forms the ingredient used for a counterelectrode by vacuum evaporation or the spatter on an organic thin film, as described above.

[0047] Subsequently, a dampproof insulator layer is formed in the outside surface of a nonluminescent component part in this invention. The dampproof insulator layer may be further formed also all over the outside-surface top of a light emitting device part with the outside surface of a nonluminescent component part as mentioned above, and may be formed in a part of outside surface of a nonluminescent component part.

[0048] Moreover, this dampproof insulator layer requires that steam moisture vapor transmission should be 10g / (m².24h) following, it is more desirable that they are 5g / (m².24h) following, and it is desirable that they are especially 1g / (m².24h) following.

[0049] As a process which forms this dampproof insulator layer, the process which forms the film which uses as a principal component the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient used for a counterelectrode at the outside surface of a nonluminescent component part etc. is desirable at the point that membranous formation is easy.

[0050] and as an approach of forming the film which uses as a principal component the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient used for this counterelectrode. Like the approach of oxidation, nitriding or acid nitriding the film formed of this process after the process which forms the film of the ingredient used for a counterelectrode like the aforementioned approach (1), or said approach (2). The method of making the ingredient which performs film formation under oxidation, nitriding, or an acid nitriding ambient atmosphere, and is used for the counterelectrode by which oxidation and nitriding or acid nitriding was carried out deposit is mentioned.

[0051] In this invention, although dampproof insulator layers, such as film which uses as a principal component the oxide, nitride, or acid nitride of the ingredient used for a counterelectrode as mentioned above, are formed; the adjoining light emitting device part insulates and is separated by formation of the film. If the part which is especially the outside surface of a nonluminescent component part, and is equivalent to the lateral surface of an interlayer insulation film oxidation, nitrides or nitrides [acid] this film powerfully after forming the film of the ingredient used for a counterelectrode, since the thin counterelectrode layer of thickness usually exists, two counterelectrodes separated with the interlayer insulation

film concerned will be insulated and separated. It is not necessary to necessarily use the interlayer insulation film of an inverse tapered shape cross section, and in this invention, the counterelectrode layer prepared in this flank outside surface when using the interlayer insulation film which holds a level difference cross section is oxidized or nitrated completely, and it becomes possible to make counterelectrodes separate. the desirable voice of especially this invention -- the process which forms a lower electrode as two or more parallel-pole Rhine on a substrate if like -- The process which forms the interlayer insulation film which forms a nonluminescent component part in the shape of [two or more] a rib, and lower electrode Rhine and this rib are made to cross at right angles, and forms it, The process which forms the organic layer containing a luminous layer, the process which forms a counterelectrode, the outside surface of a nonluminescent component part, Or the oxide of the ingredient used for a counterelectrode at the outside surface of a nonluminescent component part, and the outside surface of a light emitting device part, It is the manufacture approach of the organic EL device which includes at least the process which the ingredient used for the counterelectrode of the flank of this rib is completely insulation-ized [process] while forming the dampproof insulator

layer which uses a nitride or an oxidization nitride as a principal component, and makes parallel-pole Rhine of a counterelectrode separate mutually. The organic EL device of XY matrix type can be manufactured by doing in this way.

[0052] In addition to each process of said manufacture approach, in the manufacture approach of the organic EL device in this invention, the process which prepares a stress relaxation layer between an interlayer insulation film and a dampproof insulator layer and/or between a counterelectrode and a dampproof insulator layer is also employable.

[0053] About the approach of preparing a stress relaxation layer, a vacuum deposition method or a spatter is used preferably as mentioned above. In this case, the ingredient used for a counterelectrode accumulates, and after being thin-film-ized, if vacuum deposition of the metal for stress relaxation layers is carried out, a stress relaxation layer can be formed. Moreover, with this, there is the approach of forming the mixed presentation of vacuum evaporation, or the ingredient and inorganic compound which make gradually a nitriding ambient atmosphere or an oxidizing atmosphere, and are used for a counterelectrode while carrying out a spatter, or an inclination-ized presentation as an option about the

ingredient used as a counterelectrode. If it is gradually made an oxidizing atmosphere, the degree of oxidation of the ingredient used as the above-mentioned counterelectrode becomes large gradually, and can realize the gestalt from which it becomes contiguity or the same presentation, and becomes the presentation of a dampproof insulator layer with the dampproof film.

[0054]

[Example] Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited at all by these examples.

[Preliminary experiment]

(The presentation of a dampproof insulator layer, and check 1 of a property)
The aluminum-Li alloy of 20 micrometers of thickness was formed on the polyethylene terephthalate (PET) film. Subsequently, this has been arranged in the center of the electrode of the parallel-monotonous mold of a plasma irradiation chamber, and the oxygen plasma exposure was carried out on condition that a 1.2×10^{-2} Pa degree of vacuum, the volume ratio 200:75 of Ar:O₂, and RF output 92 mW/cm². As a result of X-ray photoelectron-spectroscopy equipment's (XPS's) analyzing the obtained oxide film, it was AlO_x (x= 1.30). Moreover, the steam moisture vapor transmission of this film was 2.5g/(m².24h).

(The presentation of a dampproof

insulator layer, and check 2 of a property)
 Instead of the oxygen plasma exposure of check 1, the nitrogen plasma exposure was carried out on condition that a 1.2×10^{-2} Pa degree of vacuum, the volume ratio 200:60 of Ar:nitrogen, and RF output 140 mW/cm². This nitride was AlO_y (y= 1.22) and steam moisture vapor transmission was 1.8g/(m².24h).

(The presentation of a dampproof insulator layer, and check 3 of a property)
 Instead of the oxygen plasma in the presentation of a dampproof insulator layer, and the check 1 of a property, O₂ was ozonized and was irradiated. This oxide film was AlO_x (x= 0.9), and steam moisture vapor transmission was 20g/(m².24h).

(The presentation of a dampproof insulator layer, and check 4 of a property)
 Aluminum was made to vapor-deposit as an oxygen plasma ambient atmosphere with a 1.2×10^{-2} Pa degree of vacuum, and the aluminum oxide was made to deposit instead of the oxygen plasma exposure of check 1. This oxide film was AlO_x (x= 1.35), and steam moisture vapor transmission was 1.2g/(m².24h).

[0055] [Example 1]

(1) On the glass substrate 2 with a formation thickness [of a rib-like interlayer insulation film] of 0.7mm, the substrate which has the lower electrode which carried out stripe processing of the ITO in 300-micrometer pitch was prepared. On this lower electrode, the

NEGATAIPU resist (Nippon Zeon Co., Ltd. make; ZCOAT-1410) of a photosensitive polyolefine system was rotated for 35 seconds by spinner speed 1500rpm on the spin coat, and the film was produced. This thickness was 5.3 micrometers. Subsequently, 70 degrees C dried in hot oven for 30 minutes (BEKU). Next, a photo mask is used and they are 120 mJ/cm² by 365nm ultraviolet-rays exposure. The exposure was exposed. It was made for this exposure pattern to remain as a rib line of a line [resist / of the photosensitive polyolefine system which is an interlayer insulation film with a width of face of 20 micrometers / NEGATAIPU / every 300 micrometers / pattern / above-mentioned / ITO] perpendicularly. Negatives were developed after that, KYUA was performed at 200 degrees C in the clean oven under desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, and the rib-like interlayer insulation film was formed. When the scanning electron microscope (SEM) performed image observation for the cross section of this rib, the level difference of a rib was a perpendicular-like mostly.

(2) Ultrasonic cleaning was performed for the glass substrate in which the interlayer insulation film obtained by the organic EL device production above (1) was formed, for 3 minutes in isopropyl alcohol, and the washing station which

used ozone together further performed washing for 30 minutes. Next, the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system (Japanese vacuum technology company make) was equipped with this. To resistance heating boat ** made from the molybdenum of a vacuum evaporation system, N, N'-diphenyl-N, N'-screw-(3-methylphenyl)-(1 and 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine It put in (it having been hereafter written as TPD), 200mg (it is hereafter written as Alq) of tris (8-hydroxy quinolinol) aluminum was put into resistance heating boat ** made from molybdenum with this another, and the vacuum tub was exhausted to 1×10^{-6} torr. [200mg] And boat ** was heated first and the electron hole transportation layer of 80nm of thickness was formed. Next, the luminous layer of 75nm of thickness which heats boat ** and consists of Alq on an electron hole transportation layer was formed, without taking out boat ** from a vacuum tub. Without furthermore opening a vacuum tub, resistance heating boat ** containing the aluminum:Li alloy beforehand prepared in the vacuum tub was heated, and the aluminum:Li counterelectrode of 200nm of thickness was produced by vacuum evaporation rate 0.8 nm/s. [0056] Then, the organic EL device obtained by doing in this way has been arranged in the center of the electrode of the parallel monotonous mold of a plasma

irradiation chamber, the 1.2×10 to 2 Pa degree of vacuum, the volume ratio 200:75 of Ar:O₂, and RF output of 92mW/cm, by 2, the oxygen plasma was irradiated from the counterelectrode bottom and the film deposited as an electrode material of the flank of said rib was oxidized. As a result of analyzing the oxide film of this flank by XPS, as for the principal component, it became clear that a presentation was the alumina of AlO_x ($x = 1.30$). Moreover, when this was observed by SEM, the alumina which has dampproofing had covered all the outside surfaces of a rib. Subsequently, the closure plate was pasted up on the organic EL device bottom using the glass plate with a thickness of 0.7mm. It is among inert gas (inside of desiccation nitrogen gas), and the closure applied ultraviolet-rays hardenability adhesives for the perimeter of a closure plate, it carried out lamination UV irradiation of a closure plate and the organic EL device, and performed them.

[0057] Thus, when one Rhine of ITO and one Rhine of aluminum were chosen among Rhine of the organic EL device of obtained this invention, electrical-potential-difference 7V were impressed by having made aluminum into - (negative) pole, having made ITO as + (forward) pole and the precision of a pattern was investigated under the optical microscope, light was emitted by the intersection of the stripe of ITO and

aluminum. That is, having gained separate independence was proved that it is adjoining aluminum Rhine. As a result of performing electrical-potential-difference impression of all aluminum Rhine one by one and investigating it, there is no part which connected too hastily mutually and was connected, and it became clear that separation pattern NINGU of the counterelectrode of the organic EL device of this invention is good. When no emitting-light-ized condition of the pixel of the edge of aluminum Rhine was investigated to coincidence, the width of face non-emitted light is 5 micrometers or less, and the edge was also specified good.

[0058] [Example 2] Instead of carrying out the oxygen plasma exposure of the organic EL device, and oxidizing, the organic EL device of this invention was produced like the example 1 except having carried out the nitrogen plasma exposure and having nitrided. The conditions of nitriding were 2 the 1.2x10 to 2 Pa degree of vacuum, the volume ratio 200:60 of Ar:nitrogen, and RF output of 140mW/cm. As a result of analyzing the nitride film of the rib flank after nitriding by XPS, the principal component was AlNy ($y=1.22$), and when this was observed by SEM, SiNx had covered all the outside surfaces of a rib. When one Rhine of ITO and one Rhine of aluminum were chosen among Rhine of the organic EL device after sealing a

closure plate, electrical-potential-difference 7V were impressed by having made aluminum into - (negative) pole, having made ITO as + (forward) pole and the precision of a pattern was investigated under the optical microscope, light was emitted by the intersection of the stripe of ITO and aluminum. That is, having gained separate independence was proved that it is adjoining aluminum Rhine. Moreover, as a result of performing electrical-potential-difference impression of all aluminum Rhine one by one and investigating it, there is no part which connected too hastily mutually and was connected, and it became clear that separation pattern NINGU of the counterelectrode of the organic EL device of this invention is good. When no emitting-light-ized condition of the pixel of the edge of aluminum Rhine was investigated to coincidence, the width of face non-emitted light is 4.5 micrometers or less, and it became clear that the edge was also specified good. Therefore, this AlNx is functioning as a dampproof insulator layer.

[0059] [Example 1 of a comparison] The organic EL device was produced like the example 1 except having not irradiated the oxygen plasma. Many parts other than the intersection part of the stripe of ITO and aluminum emitted light, and, as for this component, separate independence of cathode was imperfect.

[0060] [Example 2 of a comparison] On the substrate which has the same lower electrode as an example 1, the spin coat of the NEGATAIPU resist (the Nippon Steel chemistry company make; V259) of a photosensitive acrylate system was carried out by the same approach as an example 1, and the film was produced (thickness is 5.3 micrometers). Next, in hot oven, 70 degrees C of exposures of 450 mJ/cm² were exposed by 365nm ultraviolet-rays exposure using the photo mask, after BEKU for 30 minutes. It was made for an exposure pattern to remain as a rib line of a line [resist / of the photosensitive acrylate system which is an interlayer insulation film with a width of face of 20 micrometers like an example 1 / NEGATAIPU / every 300 micrometers / pattern / on a substrate / ITO] perpendicularly. Negatives were developed after that, KYUA was performed in 160 degrees and clean 0.5-hour oven under desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind, and the interlayer insulation film rib was formed. When image observation of the cross section of this rib was carried out by SEM, it was an inverse tapered shape-like.

[0061] Then, the organic EL device was produced by the same approach as an example 1. About this component, when observed in XPS and a cross section SEM, there was a part where the deposition film of a counterelectrode ingredient has not covered the outside-surface top of a

rib. It is thought that a counterelectrode ingredient did not deposit this cause since a rib was the projection of an inverse tapered shape. However, when the cross section was observed by SEM, some ribs did not form an inverse tapered shape, but the deposition film of a counterelectrode was continuing in this part.

[0062] Next, the closure plate was pasted up by the approach same on an organic EL device as an example 1, without performing an oxygen plasma exposure. When one Rhine of ITO and one Rhine of aluminum were chosen among Rhine of the obtained component, electrical-potential-difference 7V were impressed by having made aluminum into - (negative) pole, having made ITO as + (forward) pole and the precision of a pattern was investigated under the optical microscope, light was emitted by the intersection of the stripe of ITO and aluminum. That is, having gained separate independence was proved that it is adjoining aluminum Rhine. However, when carried out by choosing other Rhine and repeating the same trial, it became clear that much Rhine which the counterelectrode has not separated had occurred. it results that, as for this chromosome non-disjunction, the part does not form the inverse tapered shape -- it thinks.

[0063] [Example 3 of a comparison] The component was manufactured like the

example 1. However, O₂ was ozonized instead of the plasma exposure of an parallel monotonous mold, and the aluminum:Li counterelectrode was irradiated (the same conditions as the presentation of a dampproof insulator layer, and the check 3 of a property). When this analyzed the generated oxide film by XPS, it was AlO_x (x= 0.9). Moreover, in observation by SEM, it was the porous film. Many points emitting [less] light generated what saved this component at the room temperature for 24 hours.

[0064] [Example 3] The component was produced like the example 2 of a comparison. However, after forming a counterelectrode, by the same approach as an example 1, the oxygen plasma was irradiated from the counterelectrode top and the electrode material deposition film of the flank of said rib was oxidized. As a result of analyzing this oxide film by XPS, it became clear that a principal component was an alumina. It sealed with the closure plate like the example 2 of a comparison after that. When one Rhine of ITO and one Rhine of aluminum were chosen among Rhine of this component, electrical-potential-difference 7V were impressed by having made aluminum into - (negative) pole, having made ITO as + (forward) pole and the precision of a pattern was investigated under the optical microscope, light was emitted by the intersection of the stripe of

ITO and aluminum. That is, having gained separate independence was proved that it is adjoining aluminum Rhine. As a result of performing electrical-potential-difference impression of all aluminum Rhine one by one and investigating it, there is no part which connected too hastily mutually and was connected, and it became clear that separation pattern NINGU of the counterelectrode of the organic EL device of this invention is good. That is, as for the part where separation of adjoining counterelectrode Rhine is inadequate, it turns out that the flank of a rib was completely insulating-material-ized by the plasma exposure.

[0065] [Example 4] The organic EL device was created like the example 1. The alumina which is an inorganic compound was covered with this condition on the rib and the counterelectrode. Reactant vacuum deposition was further used on the alumina front face, and the aluminum oxide was made to vapor-deposit further in this example. Vapor-depositing the aluminum which is a counterelectrode ingredient, the inside of the oxygen plasma which formed this vacuum evaporation object with the 1.2x10 to 2 Pa degree of vacuum is passed, and it is made to deposit as an aluminum oxide in this reactant vacuum deposition. The film of the aluminum oxide of 0.3 micrometers of thickness accumulated as a part of dampproof insulator layer

further on said alumina as a result. As a result of analyzing the film of this aluminum oxide by XPS, as for the principal component, it became clear that a presentation was the alumina of AlO_x ($x=1.35$). Moreover, when this was observed by SEM, the alumina which has dampproofing had covered all the outside surfaces of a rib. Thus, when one Rhine of ITO and one Rhine of aluminum were chosen among Rhine of the organic EL device of obtained this invention, electrical-potential-difference 7V were impressed by having made aluminum into - (negative) pole, having made ITO as + (forward) pole and the precision of a pattern was investigated under the optical microscope, light was emitted by the intersection of the stripe of ITO and aluminum. Moreover, as a result of performing electrical-potential-difference impression of all aluminum Rhine one by one and investigating it, there is no part which connected too hastily mutually and was connected, and it became clear that separation pattern NINGU of the counterelectrode of the organic EL device of this invention is good. When no emitting-light-ized condition of the pixel of the edge of aluminum Rhine was investigated to coincidence, the width of face non-emitted light is 5 micrometers or less, and the edge was also specified good.

[0066] [Example 5] At the process which creates a component like an example 1, after producing a counterelectrode, on it,

0.3 micrometers of In(s) were vapor-deposited and the stress relaxation layer was formed. Next, with the same reactant vacuum deposition as an example 4, thickness formed AlO_x which is 2 micrometers. When the front face of this component was observed in SEM, there was no crack in AlO_x .

[0067]

[Effect of the Invention] The organic EL device concerning this invention has the high insulating separability between light emitting device parts, and closure ability is excellent, its pattern NINGU is highly minute and the homogeneity of luminescence is excellent. Furthermore, the organic EL device which prepared the stress relaxation layer can heighten further the closure and the insulating effectiveness of a dampproof insulator layer. Furthermore, the manufacture approach of the organic EL device of this invention can manufacture the organic EL device of this invention efficiently and economically.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The conceptual sectional view of the organic EL device which takes like 1 operative condition as for this invention (when the dampproof insulator layer is formed in the outside surface of a nonluminescent component part, and all the outside surfaces of a light emitting

device part)

[Drawing 2] The top view in the cross section in alignment with X-Y of drawing 1

[Drawing 3] The conceptual sectional view of the organic EL device which takes like 1 operative condition as for this invention (when the dampproof insulator layer is formed in the part located in the lateral surface of an interlayer insulation film among the outside surfaces of a nonluminescent component part)

[Drawing 4] The conceptual sectional view of the organic EL device which takes like 1 operative condition as for this invention (when the dampproof insulator layer is formed in the part of the skirt of the lateral surface of an interlayer insulation film among the outside surfaces of a nonluminescent component part)

[Description of Notations]

11, 21, 31, 41 Substrate
 12, 22, 32, 42 Lower electrode
 13, 33, 43 Organic layer
 14, 34, 44 Counterelectrode
 15, 25, 35, 45 Interlayer insulation film
 16, 36, 46 Dampproof insulator layer
 17 Light Emitting Device Part
 27 Light Emitting Device Part (Pixel)
 18 Nonluminescent Component Part

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-326069

(P2001-326069A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークシート(参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	A 4 K 0 2 9
14/08		14/08	A 5 F 0 5 8
G 0 9 F 9/00	3 6 5	G 0 9 F 9/00	3 6 5 Z 5 G 4 3 5
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	A

審査請求 未請求 請求項の数15、OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-141177(P2000-141177)

(22) 出願日 平成12年5月15日 (2000. 5. 15)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

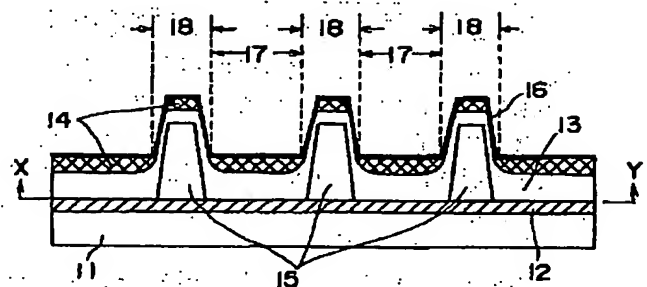
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光素子部分間の絶縁分離性が高く、かつ封止能が優れ、パターンニングが高精細であり、発光の均一性が優れた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 基板11上に設けた下部電極12と対向電極14の間に、発光層を含む有機層13を有する発光素子部分17と、基板及び下部電極上にパターン加工された層間絶縁膜15が存在する非発光素子部分18とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、非発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜16を有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けた下部電極と対向電極の間に、発光層を含む有機層を有する発光素子部分と、前記基板及び下部電極上にパターン加工された層間絶縁膜が存在する非発光素子部分とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記非発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜が形成されている有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 防湿性絶縁膜が非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に形成されている請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 防湿性絶縁膜の水蒸気透過度が $10\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下である請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 防湿性絶縁膜の主成分が、対向電極に使用する材料を活性化した酸素及び/又は活性化した窒素によって酸化、窒化、又は酸窒化して形成された酸化物、窒化物又は酸窒化物である請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 防湿性絶縁膜が、 AlO_x ($5/4 < x < 3/2$) で表される化合物を含むものである請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 防湿性絶縁膜が、 AlN_y ($4/5 < y < 4/3$) で表される化合物を含むものである請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 層間絶縁膜を隔てて隣接する発光素子部分が、互いに分離し絶縁されている請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び/又は対向電極と防湿性絶縁膜の間に応力緩和層を有する請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 応力緩和層の材質が、ヤング率 $1 \times 10^5\text{ N}/\text{m}^2$ 以下の金属である請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 基板上に下部電極を形成する工程、パターン化された層間絶縁膜を設ける工程、発光層を含む有機層を形成する工程、対向電極を形成する工程、並びに非発光素子部分の外表面、又は非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜を形成する工程を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項11】 防湿性絶縁膜を形成する工程が、水蒸気透過度が $10\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下の膜を形成するものである請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項12】 防湿性絶縁膜を形成する工程が、活性化した酸素及び/又は活性化した窒素によって対向電極に

2

使用する材料の酸化物、窒化物又は酸窒化物を形成するものである請求項10又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項13】 防湿性絶縁膜を形成する工程が、対向電極を形成する工程の後に、該工程で形成された膜を、活性化した酸素及び/又は活性化した窒素によって酸化、窒化又は酸窒化するものである請求項10～12のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項14】 防湿性絶縁膜を形成する工程が、活性化した酸素及び/又は活性化した窒素によって酸化、窒化又は酸窒化雰囲気にして、対向電極に使用する材料の膜を形成することによって、酸化、窒化又は酸窒化された対向電極に使用する材料を堆積させるものである請求項10～12のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項15】 層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び/又は対向電極と防湿性絶縁膜の間に応力緩和層を設ける工程を有する請求項10～14のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と略記する。）に関し、更に詳しくは、高精細で、均一発光性が高く、封止性能に優れることから、特にディスプレイ用として有用性の高い有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ディスプレイ用の有機EL素子の開発が盛んに行われている。ディスプレイに用いる有機EL素子には、パターンニングが高精細（精密）で、均一発光性が高いことが要求される。

【0003】 特開平3-250583号公報には、層間絶縁膜によって、発光部分と非発光部分を備えた素子であって、パターン精度が良好で発光の均一性の高い素子が開示されている。また、特開平5-275172号公報には、壁状の層間絶縁膜を設け、斜め蒸着により陰極を形成することによりラインピッチが $100\mu\text{m}$ 程度の高精細ディスプレイが開示されている。

【0004】 ところが、上記のような層間絶縁膜を設けた有機EL素子においては、層間絶縁膜を隔てて隣接する発光素子部分（画素）が、互いに絶縁され分離されていないことがあり、パターンニングの精密性が不十分な場合がある。また一方、層間絶縁膜を設けた有機EL素子においては、層間絶縁膜の段差の存在によって対向電極の薄膜が分離されるため、封止性能が低下し、これによって電極が酸化、劣化し、発光欠陥（ダークスポット、ダークエリア）を発生することがある。この発光欠陥により、発光の均一性が著しく低下する。またこの封止性能の低下は、電極が酸素や水分に触れるため隣接する発光

(3)

3

素子部分間で短絡が生じ、それらの絶縁分離性を低下させる原因にもなっている。これらの問題は、ディスプレイ用の有機EL素子としては致命的欠陥である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の観点からなされたもので、発光素子部分間の絶縁分離性が高く、かつ封止能が優れ、パターンニングが高精細であり、発光の均一性が優れた有機EL素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、非発光素子部分の外表面、又は非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に特定の防湿性絶縁膜を形成することによって、本発明の目的を効果的に達成することができることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

〈1〉 基板上に設けた下部電極と対向電極の間に、発光層を含む有機層を有する発光素子部分と、前記基板及び下部電極上にパターン加工された層間絶縁膜が存在する非発光素子部分とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記非発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜が形成されている有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈2〉 防湿性絶縁膜が非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に形成されている前記〈1〉に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈3〉 防湿性絶縁膜の水蒸気透過度が $10 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下である前記〈1〉又は〈2〉に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈4〉 防湿性絶縁膜の主成分が、対向電極に使用する材料を活性化した酸素及び／又は活性化した窒素によって酸化、窒化、又は酸窒化して形成された酸化物、窒化物又は酸窒化物である前記〈1〉～〈3〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈5〉 防湿性絶縁膜が、 AlO_x ($5/4 < x < 3/2$) を含むものである前記〈1〉～〈4〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈6〉 防湿性絶縁膜が、 AlNy ($4/5 < y < 4/3$) を含むものである前記〈1〉～〈4〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈7〉 層間絶縁膜を隔てて隣接する発光素子部分が、互いに分離し絶縁されている前記〈1〉～〈6〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈8〉 層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び／又は対向電極と防湿性絶縁膜の間に応力緩和層を有する前記

〈1〉～〈7〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〈9〉 応力緩和層の材質が、ヤング率 $1 \times 10^5 \text{ N} / \text{m}^2$ 以下の金属である前記〈8〉に記載の有機エレクト

4

ロルミネッセンス素子。

〈10〉 基板上に下部電極を形成する工程、パターン化された層間絶縁膜を設ける工程、発光層を含む有機層を形成する工程、対向電極を形成する工程、並びに非発光素子部分の外表面、又は非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜を形成する工程を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

〈11〉 防湿性絶縁膜を形成する工程が、水蒸気透過度が $10 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の膜を形成するものである前記〈9〉又は〈10〉に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

〈12〉 防湿性絶縁膜を形成する工程が、活性化した酸素及び／又は活性化した窒素によって対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物又は酸窒化物を形成するものである前記〈10〉又は〈11〉に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

〈13〉 防湿性絶縁膜を形成する工程が、対向電極を形成する工程の後に、該工程で形成された膜を、活性化した酸素及び／又は活性化した窒素によって酸化、窒化又は酸窒化するものである前記〈10〉～〈12〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

〈14〉 防湿性絶縁膜を形成する工程が、活性化した酸素及び／又は活性化した窒素によって酸化、窒化又は酸窒化雰囲気にして、対向電極に使用する材料の膜を形成することによって、酸化、窒化又は酸窒化された対向電極に使用する材料を堆積させるものである前記〈10〉～〈12〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

〈15〉 層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び／又は対向電極と防湿性絶縁膜の間に応力緩和層を設ける工程を有する前記〈10〉～〈14〉のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について説明する。本発明は、基板上に設けた下部電極と対向電極の間に、発光層を含む有機層を有する発光素子部分と、前記基板及び下部電極上にパターン加工された層間絶縁膜が存在する非発光素子部分とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記非発光素子部分の外表面、又は非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜が形成されている有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0008】ここで、パターン加工された層間絶縁膜とは、基板と下部電極の上にあつて、パターン加工によって層間絶縁膜が存在しない開口部で発光素子として作用する部分（発光素子部分：画素）を形成するとともに、絶縁膜として存在しそれ自体は発光素子を形成しない非発光素子部分を形成する絶縁膜である。この膜の上に、さらに有機層及び対向電極を形成すると、パターン加工

(4)

5

された層間絶縁膜が存在しない開口部のみが通電可能となり、その部分にのみ精度のよい発光が得られる。このような層間絶縁膜の存在によって、パターン精度のよい発光が得られる。

【0009】また、その層間絶縁膜の形状は特に限定されるものではなく、例えば断面形状がテーパ状、垂直断面状、逆テーパ状のものが挙げられる。本発明においては、これらの中でテーパ状や垂直断面状のものが好ましく、テーパ状のものがより好ましい。また、層間絶縁膜の膜の厚さ（高さ）は、絶縁効果を有する厚さであればよく、通常50nm～20μmが好ましく、500nm～10μmがより好ましく用いられる。

【0010】本発明で用いられる層間絶縁膜の材質については、絶縁体であって、高精細パターンニングが可能な材質であればいかなるものであってもよく、例えば、種々の絶縁性ポリマーや絶縁性酸化物、窒化物などが挙げられる。好ましい絶縁性ポリマーの具体例としては、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリオレフィン、ポリアクリレート、フッ素系ポリマー、ポリキノリンなどが挙げられ、また好ましい絶縁性酸化物、窒化物としては、 $AlOp$ ($1/2 < p \leq 3/2$)、 $SiOq$ 、フッ素添加 $SiOq$ ($1 < q < 2$)、 Si_3N_4 などが挙げられる。

【0011】また、層間絶縁膜の材質については、低吸湿性のものがより好ましい。具体的には、ASTM-D570法で測定したときの吸湿能力が0.5質量%以下が好ましく、吸湿能力が0.1質量%以下のものが特に好ましい。吸湿性が高い層間絶縁膜は、素子作製中に混入した水分が滲みだすことにより、有機EL素子の電極を酸化、劣化させ、発光欠陥（ダークスポット）などが生じる原因となるからである。このような低吸湿性層間絶縁膜の材質としては、フッ素系ポリマーやポリオレフィンなどを挙げることができる。また、上記の層間絶縁膜の吸湿性を向上する手段として、層間絶縁膜が吸水剤を含有してもよい。この吸水剤によって、前記した素子が保有する水分の他に、外部より侵入する水分をも吸着することにより、電極を含む素子構成材料の酸化によるダークスポットやダークエリアの発生を抑制でき、有機EL素子の発光面の均一性を維持する効果がある。ここに用いる吸水剤は、水分を吸着する材料であれば特に限定されないが、吸水量が多く、一度吸着した水分を放出しにくい性質を有しているものが望ましい。このような吸水剤の形状は、特に限定されるものではないが、粉状のものが吸着面積が大きく吸水能が高い点で好ましい。また、吸水剤の平均粒径としては、0.03～2μmのものが吸水性能を高める上で好ましく、平均粒径が0.1～2μmのものが更に好ましい。層間絶縁膜における吸水剤の含有量は、吸水剤の種類や粒径等に依存するので特に限定されないが、一般に1～90vol%が好ましく、10～30vol%がさらに好ましい。1v

6

ol%未満では水分を吸着する効果が不十分になる場合があり、90vol%を超えると層間絶縁膜のパターン精度が低下する場合があるからである。さらに活性処理や脱水処理をした吸水剤が吸水能が高い点で好ましい。

【0012】本発明において使用できる吸水剤の具体例としては、シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナ、チタニア、ケイソウ土、活性炭、半水石膏、五酸化リン、過塩素酸マグネシウム、水酸化カリウム、硫酸カルシウム、臭化カルシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化亜鉛、臭化亜鉛、及び無水硫酸銅等の無機化合物やリチウム、ベリリウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、ルビジウム、ストロンチウム、カルシウム等の金属及びこれらを含有する金属合金、更には、吸水性樹脂、たとえばポリアミド、ポリイミド、アクリル系ポリマーもしくはメタクリル系ポリマーなどが挙げられる。これらは、一種類のみを用いても良く、あるいは二種類以上を併用しても良い。

【0013】さらに、本発明の層間絶縁膜の材質については、感光性の機能を有するものであってもよい。この機能を保有している材料を用いると、フォトレジストを用いることなくフォトリソグラフが可能になり、素子のパターンニング工程が簡素化される効果がある。この感光性を付与した材料としては、この種のものとして市販されているものを使用することができる。

【0014】本発明においては、上記層間絶縁膜は発光素子部分を設けるようにパターン加工されたものであることが必要である。このパターン加工の方法は特に制限はなく種々の方法で行うことができる。代表的な方法としてフォトリソグラフを用いる方法がある。この方法では、まず、①層間絶縁膜を製膜をし、次いで②フォトレジストの感光及び現像を行い、その後③パターンニングする。層間絶縁膜の製膜は、絶縁性ポリマーを用いる場合には、通常ポリマー溶液又はポリマー前駆体溶液を塗布法、スピンコート法、ディッピング法などにより行い、酸化物、窒化物の場合は通常蒸着法、化学蒸着法（CVD法）、プラズマCVD法、ECR（Electron Cyclotron Resonance）-CVD法、スパッタリング法、ECR-スパッタリング法などの方法で行う。また、フォトレジストの感光及び現像を行うには、まず所望のパターンの精細度に適したフォトレジスト及び露光法の選定をする。露光法には、例えばコンタクト露光法、縮小露光法等がある。続いて、パターンニングを行う。ここではフォトレジストが残存していない部分をエッチング除去する。エッチング方法としては、溶媒により層間絶縁膜を溶解し除去するウェットエッチング法、プラズマ等により層間絶縁膜を分解除去するドライエッチング法がある。ウェットエッチング法を用いる場合には、基板に対し垂直方向の層間絶縁膜のエッチングの速度が大きい溶媒を用いることが好まし

(5)

7

い。各種層間絶縁膜に応じて、この溶媒が存在する場合は、ウェットエッチング法を用いることが、生産コストの低減や生産性の向上に繋がるので好ましい。ドライエッチング法を用いる場合には、エッチングガスの選定が重要である。ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリキノリン等のポリマーに対しては、酸素プラズマを用いてエッチングすることが好ましい。一方、フッ素系ポリマー、酸化物、窒素化合物等は、フッ化炭化ガスをプラズマによりラジカル化したものをエッチングガスとして用いることが好ましい。フッ化炭化ガスとしては、 CHF_3 、 CF_4 等が特に好ましい。又、ハロゲン化ホウ素ガスを用いること、酸素、アルゴン等をフッ化炭化ガスに混合し用いることもできる。

【0015】以上の様にして層間絶縁膜の作製を行うことができるが、この方法以外にも例えば、酸化物を混合したペーストをスクリーン印刷等により製膜パターン化した後、数百度で焼成して、パターン加工された層間絶縁膜を作製する方法も有効である。

【0016】本発明は、上記のようなパターン加工された層間絶縁膜が存在する非発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜が形成されている有機エレクトロルミネッセンス素子である。この防湿性絶縁膜は、防湿性と絶縁性とを備え持つ膜である。そしてその防湿性絶縁膜の防湿性は、水蒸気透過度が $1.0 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが必要であり、 $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることがより好ましく、 $1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが特に好ましい。防湿性絶縁膜の水蒸気透過度が $1.0 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ を超えると素子構成材料の劣化を抑制できず、ダークスポットなどが発生する。

【0017】なお、ここでいう水蒸気透過度の値は 40°C 、相対湿度90%におけるものであり、具体的には、JIS-Z-0208（防湿包装材料の透湿度試験方法）又はこれと実質的に同じ方法によって測定できる。

【0018】上記のような防湿性絶縁膜は、非発光素子部分の外表面に存在すればよいが、この防湿性絶縁膜の防湿性（能）によって、電極が外部の酸素や水分などと接触することを防ぎ、また、層間絶縁膜内部の酸素や水分などを放出することを押さえることによって、ダークスポットやダークエリアの発生を抑制する作用をなし、発光面の均一性を保つ効果をもたらす。さらに、この防湿性絶縁膜は、その絶縁性によって隣接する発光素子部分間を絶縁し分離する作用をなし、パターンングの高精度を高める効果をもたらす。

【0019】この防湿性絶縁膜が形成される位置については種々の態様がある。例えば、非発光素子部分の外表面全面とともに発光素子部分の外表面の全面にも防湿性絶縁膜が存在する態様が挙げられる（図1参照）。この態様は、絶縁性を高めるとともに、有機EL素子全体の防湿性を一層高める点で、特に好ましい態様である。

8

【0020】また、防湿性絶縁膜が非発光素子部分の外表面のうち、層間絶縁膜の外側面に位置する部分に存在する態様が挙げられる（図3参照）。このような態様では、防湿性絶縁膜の防湿性及び絶縁性が共に満たされ本発明の目的を達成でき、また防湿性絶縁膜の製造時間をより短縮できる効果がある。

【0021】また、さらに非発光素子部分の外表面のうち、層間絶縁膜の裾の部分のみに防湿性絶縁膜が形成されている態様であってもよい（図4参照）。層間絶縁膜の裾の部分が最も防湿性が劣ることが多いため、その部分に防湿性絶縁膜を集中した態様である。したがって、このような態様の防湿性絶縁膜であっても本発明の目的を達成できる。

【0022】このように、本発明の防湿性絶縁膜は、隣接する発光素子部分間を絶縁でき、層間絶縁膜の防湿性を確保できる限り、必ずしも非発光素子部分や発光素子部分の外表面の全面を覆わなければならないものではない。

【0023】なお、本発明における防湿性絶縁膜の膜厚については特に制限はなく、材料によって異なるが、通常 10 nm 程度あればよく、例えば $10 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ のものをいれれば目的を達することができる。

【0024】この防湿性絶縁膜の材質については、上記のように防湿性と絶縁性を有するものであれば特に制限はないが、素子の製造効率を高める観点から、対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物または酸窒化物を主成分とする膜を用いるのが好ましい。これらは特に、活性化した酸素及び／又は活性化した窒素によって酸化、窒化、又は酸窒化して形成される酸化物、窒化物または酸窒化物が好ましい。ここでいう「活性化した酸素」や「活性化した窒素」とは、酸素原子含有ガスや窒素原子含有ガスのエネルギー準位を高め、反応性を高めたガスである。例えば、励起状態にある、ラジカル状態にある、イオン化状態、またはプラズマ状態にあるものをいう。

【0025】また、ここで、対向電極に使用する材料とされる金属としては、導電性が大きなもの、具体的には例えば、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものが用いられ、比抵抗が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものがさらに好ましく用いられる。これらの金属の代表例としては、単体としてはAl、Cu、Ag、Cr、Ta、Mg、W、Zn、Tiなどが挙げられる。また合金としては、前述の金属から形成される合金、中でもAlとの各種金属との合金、例えばAl:Si、Al:Ta、Al:Li、Al:Ca、Al:Inなどが挙げられる。これらの中でも、対向電極に使用する材料がAl又はAl含有合金である場合が好ましい。

【0026】防湿性絶縁膜として一般に用いられるのは、これら対向電極に使用される材料としての金属単体や合金の酸化物、窒化物、酸窒化物である。つまり具体

(6)

9

的には、酸化アルミニウム、酸化銅、酸化銀、酸化クロム、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化チタン、及び前記アルミ合金の酸化物、さらには窒化アルミニウム、窒化銅、窒化銀、窒化クロム、窒化タンタル、窒化マグネシウム、窒化タングステン、窒化亜鉛、窒化チタン及び前記アルミ合金の窒化物などである。そして、これらの酸化物、窒化物などの膜は正規組成でなくても良い。また必ずしも透明である必要はなく、黒色である不良酸化膜（正規組成よりはずれた組成の膜）や金属微粒子を分散した酸化物膜、金属微粒子を分散した窒化物膜であってもよい。これらは、黒色性の光吸収膜にすることができ、非発光素子部分の表面に光吸収性の防湿性絶縁膜が形成されることにより発光素子または発光装置のコントラストを向上させる効果がある。

【0027】これらの中でも、防湿性絶縁膜が酸化アルミニウムや窒化アルミニウムを含む場合が好ましい。特に、酸化アルミニウムが AlO_x ($5/4 < x < 3/2$) で表される化合物を含むものである場合、窒化アルミニウムが AlN_y ($4/5 < y < 4/3$) で表される化合物を含むものである場合が好ましい。

【0028】次に、このような防湿性絶縁膜の形成方法としては、特に制限はないが、防湿性絶縁膜の主成分が対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物または酸窒化物である場合を例にして説明すると、例えば次の方法

(1) や方法 (2) が挙げられる。

【0029】方法 (1)

対向電極に使用する材料を蒸着法やスパッタ法などで形成した後、その薄膜の表面に活性化した酸素及び／又は活性化した窒素、具体的には、例えば酸素、窒素、N、O、アンモニア、またはこれらを希ガスと混合したガスをプラズマ化またはイオン化して照射または曝す方法である。これにより前記対向電極に使用する材料で形成された膜を酸化、窒化、または酸窒化する。プラズマ形成には各種方法があるが、マイクロウェーブ、交流、または電磁波 (RF) などによりガスをプラズマ化するのが簡便である。例えば、真空槽中に平行平板型電極またはバレル型電極を設け、これに交流、または電磁波を印加し、プラズマ化する方法が挙げられる。この場合のガス圧、及び真空度などの条件は適宜選定し、酸化、窒化、または酸窒化を行えばよいが、例えば、RF出力は $0.2 \sim 400 \text{ mW/cm}^2$ 、真空度 $10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の条件が好ましい。一方イオン化しこれを照射するときには、イオンガンを用いるのも好ましい。イオンガンの方式としては、ECR型、カウフマン型などの各種方式があり、通常照射の加速電位が $10 \text{ V} \sim 3 \text{ KV}$ 、照射電流が $0.1 \mu\text{A} \sim 200 \text{ mA}$ 、真空度 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ で行う。

【0030】方法 (2)

対向電極を形成した後に、活性化した酸素及び／又は活

10

性化した窒素により酸化、窒化又は酸窒化雰囲気にして、蒸着法やスパッタ法などで対向電極に使用する材料の膜を形成することによって、酸化、窒化、または酸窒化された対向電極に使用する材料を堆積させる方法である。これは、いわゆる反応性蒸着法である。この場合の酸化雰囲気の形成方法としては、対向電極の蒸着、スパッタ中の真空雰囲気に微量の酸素またはオゾンを導入する方法が挙げられる。例えば真空度が $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ となるように、酸素またはオゾンを真空槽に導入する。酸素またはオゾンを導入する場所としては、真空槽全体であってもよいし、基板付近または対向電極表面に吹き付けるようにしても良い。さらに酸素、オゾン希ガスなどと混合して用いても良い。また酸化雰囲気の形成方法としては、プラズマ雰囲気を形成し、この中对向電極に使用する材料の蒸着粒子を通過させ酸化させ、堆積させても良い。このプラズマ形成方法には前記したように各種方法がある。また、別の好ましい酸化雰囲気の形成方法としては、酸素をイオン化し、これを照射しながら対向電極に使用する材料を堆積する方法である。ここで用いるイオンガンの方式としては、前記と同様な方式、条件を挙げることができる。また、窒化または酸窒化雰囲気の形成方法としては、対向電極に使用する材料の蒸着やスパッタ中の真空雰囲気に微量の窒素やアンモニアを導入する方法であってもよい。より好ましくは雰囲気の形成方法として、プラズマ雰囲気を形成し、この中对向電極に使用する材料の蒸着粒子を通過させることにより窒化または酸窒化させ、堆積させる方法である。プラズマ化するガスとしては酸素、窒素、NO、アンモニアなどまたは、これらを希ガスと混合したガスが挙げられる。また別の雰囲気の形成方法としては、窒素、NO、アンモニアをイオン化しこれを照射しながら対向電極に使用する材料を堆積する方法である。ここで用いるイオンガンの方式などは、前記したものと同様である。

【0031】このようにして得られる防湿性絶縁膜は、通常の酸素、窒素雰囲気中で酸化などをした程度の酸化膜などより緻密な膜が形成され、前記した特異の効果を発揮する防湿性絶縁膜になる。

【0032】続いて、本発明の有機EL素子における基板、電極、有機層など発光素子部分について説明する。まず、本発明において有機EL素子の基板としては、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英などが用いられる。

【0033】また、本発明において下部電極については、陰極である場合と陽極である場合があるが、例えば下部電極が陽極である場合は、通常、導電性透明酸化物電極を用いれば良い。具体的には、酸化In、Sn添加酸化In、フッ素添加酸化亜鉛、酸化In-酸化亜鉛などが挙げられる。また、下部電極を配線層と半導電性の電極から構成することもできる。例えば半導電性電極と

(7)

11

して各種無機半導体、有機半導体が用いられる。具体的には例えばC、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）、ZnS、ZnSe、ZnSSe、MgS、MgSSe、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ルイス酸添加アミン化合物層などを用いることができる。

【0034】また、本発明における対向電極については、陽極である場合と陰極である場合がある。例えば対向電極を陰極とするときは、その材質はアルカリ金属含有合金、又はアルカリ土類金属含有合金が好ましい。具体的には例えば、Mg:Ag、Al:Li、Pb:Li、Zn:Li、Bi:Li、In:Li、Al:Caなどの合金が挙げられる。これらは耐食性があり、低仕事関数である。また別の好ましい例としては有機層との界面にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物、または希土類化合物の超薄膜（膜厚0.1~10nm）を設け、その上に前述の金属単体、合金を用いるものが挙げられる。すなわち金属単体としてはAl、Cu、Ag、Cr、Ta、Mg、W、Zn、Tiなどが、また合金としては前述の金属から形成される合金、特にAlと他の各種金属との合金、たとえばAl:Si、Al:Ta、Al:Li、Al:Ca、Al:Inなどが挙げられる。さらに陰極に近接する有機層中にアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又は希土類化合物を添加し、電子注入輸送性を強化した後、前記、金属または合金を用いてもよい。

【0035】次に、本発明における有機EL素子の有機層であるが、この有機層の構成は特に限定されることはなく、例えば次の様な構成が挙げられる。

- ① 陽極／発光層／陰極
- ② 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- ③ 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- ④ 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

本発明における有機層とは、上記の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を意味する。但し、発光層以外は、必ずしも有機物から形成される必要はなく、必要に応じて無機半導体材料、無機絶縁材料、その他を使用しても良い。本発明において、各層に使用する材料は特に限定されるものではなく、あらゆるものが使用できる。例えば、発光層として用いる有機材としては、ジスチリル誘導体、8-ヒドロキシキノリン系金属錯体などが発光材として有効であり、さらにポリフルオレン誘導体、ポリアリーレンビニレン誘導体なども有用である。

【0036】上記有機層の形成方法としては、蒸着法、スピンコート法、バーコート法など各種用いることができる。有機化合物として分子量300~2000のものをを用いるときは、蒸着法を用いる方が製膜の膜厚均一性、無欠陥性の観点より好ましく、有機化合物の分子量が2000以上であるときは、湿式法であるスピンコー

12

ト法、バーコート法、スプレー法などを用いることが好ましい。

【0037】これらを製膜方法は、蒸着法、スパッタリング法が好ましく用いられ、特に蒸着法が好ましい。本発明に使用する蒸着方法はいかなる方法でもよいが、蒸着方向を、基板面に対して直下より蒸着することがより好ましい。

【0038】次に、本発明の第二の発明について説明する。本発明の第二の発明は、前記の層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び／又は対向電極と防湿性絶縁膜の間に応力緩和層を有する有機EL素子である。

【0039】この応力緩和層を設けることによって、層間絶縁膜や対向電極と防湿性絶縁膜の主に熱膨張率の相違から発生する応力によって、防湿性絶縁膜に亀裂が発生することを抑制し、防湿性絶縁膜の防湿、封止効果を維持向上する効果を示す。これにより、本発明における有機EL素子の発光の均一性を付与する効果を更に増大するものである。

【0040】ここで言う応力緩和層は、層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び／又は対向電極と防湿性絶縁膜の間に存在すれば目的を達することができる。この応力緩和層の膜の厚さは、特に制限はないが、10nm~10μmが好ましい。また、この応力緩和層の材質としては、ヤング率が対向電極に使用する材料より柔らかい金属が好ましく、例えば、ヤング率が $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ($1 \times 10^4 \text{ kg/m}^2$)の金属が好ましく、 $6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ($6 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$)以下の金属がより好ましく、ヤング率が $3 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ($3 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$)以下の金属が特に好ましい。ヤング率が $1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ を超える金属の場合、応力が発生し、ダークスポットが拡大しやすくなり好ましくない。具体的に好ましい材質としては、In、Pb、Sn、Sb、Bi、及びこれらの合金や各種はんだを挙げることができる。また、別の好ましい態様としては、前述の防湿性絶縁膜と対向電極の材料の中間組成または傾斜化組成が挙げられる。中間組成としては、対向電極材料と防湿性絶縁膜である酸化物、窒化物などの無機化合物との混合組成が挙げられる。また傾斜化組成としては、対向電極から無機化合物膜との境界において、対向電極から無機化合物膜に移行するにつれ、対向電極の酸化の度合いが徐々に大きくなり防湿性絶縁膜の組成に近接もしくは、同じ組成になって防湿性絶縁膜となる形態である。

【0041】前記の応力緩和層の形成方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法が好ましい。前記した柔らかい金属は低融点でありきわめて蒸着がし易いからである。例えば、対向電極形成工程によって対向電極に使用する材料の膜が形成された後にこれら金属を真空蒸着すれば応力緩和層が形成できる。また、別の方法としては、対向電極に使用する材料を蒸着またはスパッタしながら、徐々に酸化雰囲気または窒化雰囲気にしてゆき、

(8)

13

対向電極材料と無機化合物の混合組成または傾斜化組成を形成する方法が挙げられる。徐々に酸化または窒化雰囲気によれば、前述の対向電極の酸化や窒化の度合いが徐々に大きくなり防湿性絶縁膜の組成に近接もしくは、同一組成になり防湿性絶縁膜となる形態を実現することができる。

【0042】徐々に酸化雰囲気または窒化雰囲気にする方法としては、前記と同様に、対向電極の蒸着やスパッタ中の真空雰囲気に微量の酸素またはオゾンを導入する量を増やしていくこと方法が挙げられる。また別の雰囲気10の形成方法として、プラズマ雰囲気を形成し、この中に対向電極に使用する材料の蒸着粒子を通過させ酸化、窒化または酸窒化させつつ堆積させる方法が挙げられる。この場合プラズマ出力を強めていく方法を用いても良い。さらに別の方法としては、窒素、NO、アンモニアをイオン化しこれを照射しながら対向電極に使用する材料を堆積する際にイオン化加速電位を強めるか、又はイオン電流値を大きくする方法も好適である。

【0043】次に、本発明における有機EL素子については、以下の方法で効率的に、かつ経済的に製造できる。本発明における有機EL素子の製造方法は、基板上に下部電極を形成する工程、パターン化された層間絶縁膜を設ける工程、有機発光層を形成する工程、対向電極を形成する工程、並びに非発光素子部分の外表面、又は非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面上に防湿性膜を形成する工程を含む有機EL素子の製造方法である。

【0044】上記の製造方法においては、まず、基板に、通常の方法で下部電極を形成する。通常、導電性透明酸化物を蒸着法又はスパッタ法又はCVD法にて製膜する。また下部電極をパターン加工する場合は、フォトリソグラフィ法によって導電性酸化物膜上にフォトリソグ20ストを所望のパターンで形成し、これをマスクとしてエッチング液で導電性酸化物をエッチングし、パターン加工する方法を用いることができる。ここで用いるエッチング液としては、この目的で市販されている酸類などを用いることができる。

【0045】次にパターン化された層間絶縁膜を設ける工程としては、その材料などにより種々の方法を選択できるが、前記した①層間絶縁膜を製膜し、②フォトリソストを感光及び現像し、次いで③パターンニング工程により層間絶縁膜を形成すればよい。また、この方法以外のスクリーン印刷法などであってもよい。

【0046】続いて、発光層を含む有機層を形成する。この工程では、前記した有機薄膜の形成法を用いれば良く、例えば蒸着法や、特開平3-250583号公報に開示されているようにマスクを用いながら複数回蒸着する方法などが挙げられる。さらに続いて対向電極を設ける工程を行う。この工程は前記したように有機薄膜上に、対向電極に使用する材料を蒸着またはスパッタ法で形成

14

する。

【0047】次いで本発明においては非発光素子部分の外表面に防湿性絶縁膜を形成する。防湿性絶縁膜は、前記のように非発光素子部分の外表面とともにさらに発光素子部分の外表面上全面にも形成されていてもよいし、非発光素子部分の外表面の一部のみに形成されてもよい。

【0048】また、この防湿性絶縁膜は、水蒸気透過度が $10 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが必要であり、 $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることがより好ましく、 $1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが特に好ましい。

【0049】この防湿性絶縁膜を形成する工程としては、非発光素子部分の外表面などに、対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物又は酸窒化物を主成分とする膜を形成する工程が、膜の形成が容易である点で好ましい。

【0050】そして、この対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物又は酸窒化物を主成分とする膜を形成する方法としては、前記の方法(1)のように、対向電極に使用する材料の膜を形成する工程の後に、該工程によって形成された膜を酸化、窒化又は酸窒化する方法、あるいは前記方法(2)のように、酸化、窒化又は酸窒化雰囲気の下で膜形成を行い、酸化、窒化又は酸窒化された対向電極に使用する材料を堆積させる方法が挙げられる。

【0051】本発明においては、上記のように、対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物又は酸窒化物を主成分とする膜などの防湿性絶縁膜を形成するが、その膜の形成によって、隣接する発光素子部分が絶縁し分離される。とりわけ非発光素子部分の外表面であつて層間絶縁膜の外側面にあたる部分は通常膜厚の薄い対向電極層が存在するから、対向電極に使用する材料の膜を形成した後に、該膜を強力に酸化、窒化または酸窒化すれば、当該層間絶縁膜で隔てられた2つの対向電極は、絶縁され分離される。本発明では、必ずしも逆テーパ断面の層間絶縁膜を用いる必要はなく、段差断面を保有する層間絶縁膜を用いれば、この側部外表面に設けられた対向電極層を完全に酸化または窒化し、対向電極同士を分離独立させることが可能となる。特にこの発明の好ましい態様としては、基板上に下部電極を複数の平行電極ラインとして形成する工程、非発光素子部分を形成する層間絶縁膜を複数のリブ状に形成し、該リブを下部電極ラインと直交させて形成する工程、発光層を含む有機層を形成する工程、対向電極を形成する工程、非発光素子部分の外表面、又は非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の外表面に対向電極に使用する材料の酸化物、窒化物または酸化窒化物を主成分とする防湿性絶縁膜を形成するとともに該リブの側部の対向電極に使用する材料を完全に絶縁化し、対向電極の平行電極ラインを互いに分離

50

(9)

15

独立させる工程を少なくとも含む有機EL素子の製造方法である。このようにすることでXYマトリックス型の有機EL素子を製造できる。

【0052】本発明における有機EL素子の製造方法においては、前記製造方法の各工程に加えて、層間絶縁膜と防湿性絶縁膜の間、及び／又は対向電極と防湿性絶縁膜との間に応力緩和層を設ける工程を採用することもできる。

【0053】応力緩和層を設ける方法については、前記のように真空蒸着法またはスパッタ法が好ましく用いられる。この場合、対向電極に使用する材料が堆積され薄膜化された後に、応力緩和層用の金属を真空蒸着すれば応力緩和層が形成できる。またこれとは別の方法として、対向電極として使用する材料を蒸着またはスパッタしながら、徐々に窒化雰囲気または酸化雰囲気にしてゆき、対向電極に使用する材料と無機化合物の混合組成または傾斜化組成を形成する方法がある。徐々に酸化雰囲気にすれば、前述の対向電極として使用する材料の酸化の度合いが徐々に大きくなり防湿性絶縁膜の組成に近接もしくは、同一組成になり防湿性膜となる形態を実現することができる。

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

【予備実験】

(防湿性絶縁膜の組成と性質の確認1) ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に膜厚 $20\mu\text{m}$ の $\text{Al}:\text{Li}$ 合金を成膜した。次いで、これをプラズマ照射室の平行平板型の電極の中央に配置し、真空度 $1.2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 $\text{Ar}:\text{O}_2$ の体積比 $200:75$ 、RF出力 $9.2\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で酸素プラズマ照射した。得られた酸化膜をX線光電子分光装置 (XPS) で分析した結果、 AlO_x ($x=1.30$) であった。またこの膜の水蒸気透過度は $2.5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ であった。

(防湿性絶縁膜の組成と性質の確認2) 確認1の酸素プラズマ照射の代わりに、真空度 $1.2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 $\text{Ar}:\text{窒素}$ の体積比 $200:60$ 、RF出力 $140\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で窒素プラズマ照射した。この窒化膜は AlO_y ($y=1.22$) であり、水蒸気透過度は $1.8\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ であった。

(防湿性絶縁膜の組成と性質の確認3) 防湿性絶縁膜の組成と性質の確認1における酸素プラズマの代わりに、 O_2 をオゾン化して照射した。この酸化膜は AlO_x ($x=0.9$) であり、水蒸気透過度は $2.0\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ であった。

(防湿性絶縁膜の組成と性質の確認4) 確認1の酸素プラズマ照射の代わりに、真空度 $1.2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ で酸素プラズマ雰囲気としてアルミを蒸着させ、酸化アルミ

16

ニウムを堆積させた。この酸化膜は AlO_x ($x=1.35$) であり、水蒸気透過度は $1.2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ であった。

【0055】【実施例1】

(1) リブ状層間絶縁膜の形成

厚さ 0.7mm のガラス基板2上に、ITOを $300\mu\text{m}$ ピッチでストライプ加工した下部電極を有する基板を用意した。この下部電極上に、感光性ポリオレフィン系のネガタイプレジスト (日本ゼオン社製; ZCOATER-1410) をスピンコートにてスピナー回転数 1500rpm で35秒間回転させ製膜した。この膜厚は $5.3\mu\text{m}$ であった。次いでホットオープンにて 70°C 、30分、乾燥 (ベーク) した。次にフォトリソを用い、 365nm の紫外線露光で $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量の露光をした。この露光パターンは幅 $20\mu\text{m}$ の層間絶縁膜である感光性ポリオレフィン系のネガタイプレジストが $300\mu\text{m}$ おきに上記ITOパターンに垂直に、線状のリブラインとして残る様にした。その後現像し、乾燥窒素雰囲気下のクリーンオープン中で 200°C で2時間キュアを行い、リブ状層間絶縁膜を形成した。このリブの断面を走査電子顕微鏡 (SEM) により像観察を行ったところ、リブの段差はほぼ垂直状であった。

(2) 有機EL素子作製

上記(1)で得られた層間絶縁膜を形成したガラス基板をイソプロピルアルコールにて3分間、超音波洗浄を行い、更にオゾンを用いた洗浄装置にて30分間、洗浄を行った。次にこれを真空蒸着装置 (日本真空技術社製) の基板ホルダーに装着した。真空蒸着装置のモリブテン製の抵抗加熱ポート①に N 、 N' -ジフェニル-N, N' -ビス (3-メチルフェニル) - (1, 1'-ビフェニル) -4, 4'-ジアミン (以下、TPDと略記する) を 200mg 入れ、これとは別のモリブテン製の抵抗加熱ポート②にトリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (以下、 Alq と略記する) を 200mg 入れて真空槽を $1 \times 10^{-6}\text{torr}$ 迄排気した。そして、まずポート①を加熱し膜厚 80nm の正孔輸送層を成膜した。次にポート①を真空槽から取り出すことなく、ポート②を加熱して正孔輸送層の上に Alq からなる膜厚 75nm の発光層を成膜した。さらに真空槽を開けることなく、予め真空槽内に設けてある $\text{Al}:\text{Li}$ 合金が入った抵抗加熱ポート③を加熱し、蒸着レート $0.8\text{nm}/\text{s}$ で膜厚 200nm の $\text{Al}:\text{Li}$ 対向電極を製膜した。

【0056】続いて、このようにして得られた有機EL素子をプラズマ照射室の平行平板型の電極の中央に配置し、真空度 $1.2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 $\text{Ar}:\text{O}_2$ の体積比 $200:75$ 、RF出力 $9.2\text{mW}/\text{cm}^2$ で、酸素プラズマを対向電極上側より照射し、前記リブの側部の電極材料として堆積した膜を酸化した。この側部の酸化物膜をXPSで分析した結果、主成分は、組成が AlO_x (x

(10)

17

= 1.30) のアルミナであることが判明した。また、これをSEMで観察したところ、リブの外表面をすべて防湿性を有するアルミナが被覆していた。次いで、厚さ0.7mmのガラス板を用い有機EL素子上側に、封止板を接着した。封止は不活性気体中(乾燥窒素ガス中)で、封止板の周囲を紫外線硬化性接着剤を塗布し、封止板と有機EL素子を貼り合わせ紫外線照射して行った。

【0057】このようにして得られた本発明の有機EL素子のラインのうち、ITOのライン1本とA1のライン1本を選び、ITOを+ (正) 極、A1を- (負) 極として電圧7Vを印加し、パターンを光学顕微鏡下で調べたところ、ITOとA1のストライプの交差部分だけ発光した。すなわち隣接するA1ラインとは分離独立していることが判明した。全てのA1ラインの電圧印加を順次行い調べた結果、互いに短絡し繋がった箇所はなく、本発明の有機EL素子の対向電極の分離パターンニングは良好であることが判明した。同時にA1ラインのエッジの画素の無発光化状態を調べたところ、無発光幅は5μm以下であり、エッジも良好に規定されていた。

【0058】〔実施例2〕有機EL素子を酸素プラズマ照射して酸化する代わりに、窒素プラズマ照射し窒化した以外は、実施例1と同様にして本発明の有機EL素子を作製した。窒化の条件は、真空度 1.2×10^{-2} Pa、Ar:窒素の体積比200:60、RF出力140 mW/cm²であった。窒化後のリブ側部の窒化物膜をXPSで分析した結果、主成分がAlNy (y=1.22) であり、また、これをSEMで観察したところリブの外表面をすべてSiNxが被覆していた。封止板を封着した後の有機EL素子のラインのうち、ITOのライン1本とA1のライン1本を選び、ITOを+ (正) 極、A1を- (負) 極として電圧7Vを印加し、パターンを光学顕微鏡下で調べたところ、ITOとA1のストライプの交差部分だけ発光した。すなわち隣接するA1ラインとは分離独立していることが判明した。また全てのA1ラインの電圧印加を順次行い調べた結果、互いに短絡し繋がった箇所はなく、本発明の有機EL素子の対向電極の分離パターンニングは良好であることが判明した。同時にA1ラインのエッジの画素の無発光化状態を調べたところ、無発光幅は4.5μm以下であり、エッジも良好に規定されていることが判明した。したがって、このAlNxは防湿性絶縁膜として機能している。

【0059】〔比較例1〕酸素プラズマを照射しなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子は、ITOとA1のストライプの交差部分以外の箇所が多数発光し、陰極の分離独立は不完全であった。

【0060】〔比較例2〕実施例1と同様の下部電極を有する基板上に、感光性アクリレート系のネガタイプレ

18

ジスト(新日鉄化学社製; V259)を実施例1と同様の方法でスピンコートして製膜した(膜厚は5.3μm)。次にホットオープンにて7.0℃、30分ベークした後、フォトマスクを用い、365nmの紫外線露光で450mJ/cm²の照射量の露光をした。露光パターンは、実施例1と同様幅20μmの層間絶縁膜である感光性アクリレート系のネガタイプレジストが300μmおきに基板上のITOパターンに垂直に、線状のリブラインとして残る様にした。その後現像し、乾燥窒素雰囲気下で160度、0.5時間クリーンオープン中でキュアを行い、層間絶縁膜リブを形成した。このリブの断面をSEMにより像観察したところ逆テーパ状であった。

【0061】その後、実施例1と同じ方法で有機EL素子を作製した。この素子について、XPS及び断面SEMで観察したところ対向電極材料の堆積膜が、リブの外表面上を覆っていない箇所があった。この原因はリブが逆テーパの突起であるため、対向電極材料が堆積されなかったと思われる。しかし、断面をSEMで観察したところリブの一部が逆テーパを形成しておらず、この箇所では対向電極の堆積膜は連続していた。

【0062】次に、酸素プラズマ照射を行わずに、有機EL素子上に実施例1と同様な方法で封止板を接着した。得られた素子のラインのうち、ITOのライン1本とA1のライン1本を選び、ITOを+ (正) 極、A1を- (負) 極として電圧7Vを印加し、パターンを光学顕微鏡下で調べたところ、ITOとA1のストライプの交差部分だけ発光した。すなわち隣接するA1ラインとは分離独立していることが判明した。しかし、他のラインを選び同様な試験を繰り返し行なったところ、対向電極が分離していないラインが多数発生していることが判明した。この不分離は一部が逆テーパを形成していないことが原因していると考えられる。

【0063】〔比較例3〕実施例1と同様にして、素子を製造した。ただし、平行平板型のプラズマ照射の代わりにO₂をオゾン化しA1:Li対向電極に照射した(防湿性絶縁膜の組成と性質の確認3と同じ条件)。これによって、生成した酸化膜をXPSで分析したところ、AlO_x (x=0.9) であった。またSEMによる観察では多孔質の膜であった。この素子を室温で24時間保存したものは、無発光点が多数発生した。

【0064】〔実施例3〕比較例2と同様に素子を作製した。但し、対向電極を形成した後に実施例1と同様な方法で、酸素プラズマを対向電極上より照射し、前記リブの側部の電極材料堆積膜を酸化した。この酸化膜をXPSで分析した結果、主成分はアルミナであることが判明した。その後比較例2と同様に封止板で封着した。この素子のラインのうち、ITOのライン1本とA1のライン1本を選び、ITOを+ (正) 極、A1を- (負) 極として電圧7Vを印加し、パターンを光

(11)

19

学顕微鏡下で調べたところ、ITOとAlのストライプの交差部分だけ発光した。すなわち隣接するAlラインとは分離独立していることが判明した。全てのAlラインの電圧印加を順次行い調べた結果、互いに短絡し繋がった箇所はなく、本発明の有機EL素子の対向電極の分離パターンニングは良好であることが判明した。つまり、隣接する対向電極ラインの分離が不十分な箇所は、リブの側部がプラズマ照射により完全に絶縁物化されたことが分かる。

【0065】【実施例4】実施例1と同様に有機EL素子を作成した。この状態でリブ及び対向電極上には無機化合物であるアルミナが被覆されていた。本実施例では、さらにアルミナ表面上に反応性蒸着法を用いて酸化アルミニウムをさらに蒸着させた。この反応性蒸着法では、対向電極材料であるアルミを蒸着しつつこの蒸着物を真空度 1.2×10^{-2} Paにて形成した酸素プラズマ中を通過させ酸化アルミニウムとして堆積させる。結果として前記アルミナ上にさらに膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムの膜が防湿性絶縁膜の一部として堆積した。この酸化アルミニウムの膜をXPSで分析した結果、主成分は、組成が AlO_x ($x=1.35$)のアルミナであることが判明した。また、これをSEMで観察したところ、リブの外表面をすべて防湿性を有するアルミナが被覆していた。このようにして得られた本発明の有機EL素子のラインのうち、ITOのライン1本とAlのライン1本を選び、ITOを+ (正) 極、Alを- (負) 極として電圧7Vを印加し、パターンの精度を光学顕微鏡下で調べたところ、ITOとAlのストライプの交差部分だけ発光した。また全てのAlラインの電圧印加を順次行い調べた結果、互いに短絡し繋がった箇所はなく、本発明の有機EL素子の対向電極の分離パターンニングは良好であることが判明した。同時にAlラインのエッジの画素の無発光化状態を調べたところ、無発光幅は $5 \mu\text{m}$ 以下であり、エッジも良好に規定されていた。

【0066】【実施例5】実施例1と同様に素子を作成する工程で、対向電極を製膜後に、その上にInを $0.3 \mu\text{m}$ 蒸着し、応力緩和層を形成した。次に実施例4と同様の反応性蒸着法によって、膜厚が $2 \mu\text{m}$ の AlO_x を形成した。この素子の表面をSEMにて観測したところ、 AlO_x には亀裂がなかった。

【0067】

【発明の効果】本発明にかかる有機EL素子は、発光素子部分間の絶縁分離性が高く、かつ封止能が優れ、パターンニングが高精細であり、発光の均一性が優れている。また、さらに応力緩和層を設けた有機EL素子は、防湿性絶縁膜の封止及び絶縁効果をさらに高めることができる。さらに本発明の有機EL素子の製造方法は、本発明の有機EL素子を効率的、経済的に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の概念断面図（非発光素子部分の外表面及び発光素子部分の全外表面に防湿性絶縁膜が形成されている場合）

【図2】図1のX-Yに沿った断面における平面図

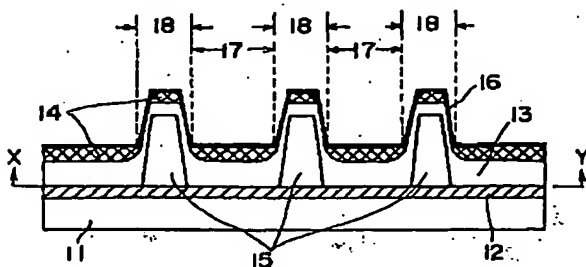
【図3】本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の概念断面図（非発光素子部分の外表面のうち層間絶縁膜の外側面に位置する部分に防湿性絶縁膜が形成されている場合）

【図4】本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の概念断面図（非発光素子部分の外表面のうち層間絶縁膜の外側面の裾の部分に防湿性絶縁膜が形成されている場合）

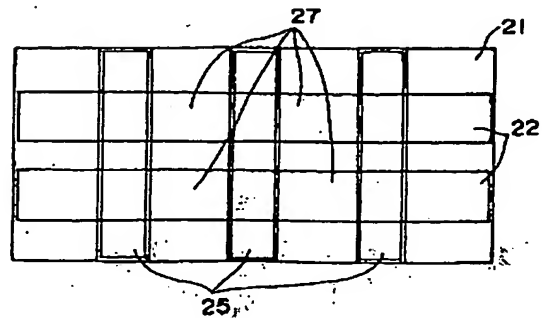
【符号の説明】

11, 21, 31, 41	基板
12, 22, 32, 42	下部電極
13, 33, 43	有機層
14, 34, 44	対向電極
15, 25, 35, 45	層間絶縁膜
16, 36, 46	防湿性絶縁膜
17	発光素子部分
27	発光素子部分 (画素)
18	非発光素子部分

【図1】

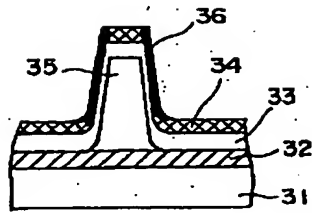


【図2】

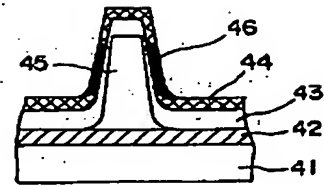


(12)

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

デマコード* (参考)

H 0 1 L 21/318

H 0 1 L 21/318

A

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/12

33/12

B

33/14

33/14

A

33/22

33/22

Z

F ターム (参考) 3K007 AB00 AB05 AB13 AB15 AB18

BA06 BB01 CA01 CB01 DA01

DB03 EA01 EB00 FA01 FA02

4K029 BA41 BA43 BA44 BA58 BC00

BC05 BD00 CA06 DC03 DC04

5F058 AA04 AD04 AD08 AD10 AF01

AF04 AG06 AH02

5G435 AA13 AA14 AA16 AA17 BB05

CC09 GC31 HH14 HH18 KK05